

EIN NEUES DARSTELLUNGSVERFAHREN
FÜR
PEROXO- UND PEROXOPOLYTANTALATE (V)

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Dieter Lubkoll
aus Berlin

1973

D 188



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550802_0010

E I N N E U E S D A R S T E L L U N G S V E R F A H R E N
F Ü R
E R O X O - U N D P E R O X O P O L Y T A N T A L A T E (V)

Inaugural - Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Dieter Lubkoll
aus Berlin



1. Gutachter: Prof. Dr. J. Fuchs
2. Gutachter: Prof. Dr. W. Schulze

Tag der mündlichen Prüfung: 30.7.1973

Tag der Promotion:

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Problemstellung	1
2. Präparativ-analytische Untersuchungen	8
2.1. Darstellung des Tantal(V)-säurepentaäthyl- esters	8
2.2. Perhydrolyse des Tantal(V)-säurepentaäthyl- esters in Gegenwart von Basen	10
2.3. Allgemeine Versuchsbedingungen	10
2.4. Allgemeiner Reaktionsverlauf bei Anwendung ver- schiedener organischer und anorganischer Basen	13
2.5. Spezielle Reaktionen	14
2.5.1. Reaktionsprodukte wechselnder Zusammen- setzung	14
2.5.1.1. Reaktion mit Pyridin	14
2.5.1.2. Reaktion mit Hexamethylenetetramin	14
2.5.1.3. Reaktion mit Acridin	15
2.5.1.4. Reaktion mit Chinolin, Isochinolin	15
2.5.1.5. Diskussion	16
2.5.2. Bildung gelöster Reaktionsprodukte	17
2.5.2.1. Reaktion mit Tetramäthylammonium- hydroxid	17
2.5.2.2. Reaktion mit Tetrabutylammonium- hydroxid	18
2.5.3. Bildung unbeständiger Peroxotantalate	18
2.5.3.1. Reaktion mit Piperidin	18
2.5.3.2. Reaktion mit Cyclopentylamin, Cyclo- heptylamin, Cyclooctylamin und Cyclo- dodecylamin	19

2.5.4. Bildung definierter Peroxotantalate	19
2.5.4.1. Allgemeines	19
2.5.4.2. Perhydrolyse in Gegenwart von Alkali- hydroxiden	20
2.5.4.3. Perhydrolyse in Gegenwart von Guani- diniumcarbonat	21
2.5.4.4. Perhydrolyse in Gegenwart von tert. Butylamin	22
2.5.4.5. Perhydrolyse in Gegenwart von Cyclo- hexylamin	25
2.5.4.6. $9 (\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N})_2\text{O} \cdot 12 \text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot 40 \text{Oaktiv}$	26
2.6. Analysenmethoden	29
2.6.1. Bestimmung des aktiven Sauerstoffs	29
2.6.2. Bestimmung des Tantals	29
2.6.3. Bestimmung der Stickstoffbasen	30
3. Röntgenographische Untersuchungen	31
3.1. Tributylammoniumtetraperoxotantalat	33
3.2. Tricyclohexylammoniumtetraperoxotantalat	34
3.3. Triguanidiniumtetraperoxotantalat	35
4. Infrarot-Spektren	40
4.1. Raman-Aufnahmen der Tetraperoxotantalate	49
5. Molekulargewichtsbestimmungen mit der Ultrazentrifuge	52
6. Diskussion	56
7. Zusammenfassung	63
8. Literaturverzeichnis	66

1. Einleitung und Problemstellung

Wasserstoffperoxid zeigt neben seinem Oxydations- und Reduktionsvermögen die Fähigkeit, Peroxogruppen in andere Verbindungen einzuführen, besonders in Oxide und Verbindungen von Metallen der 4., 5. und 6. Nebengruppe des Periodensystems.

So bilden Vanadin, Molybdän und Wolfram eine große Anzahl definierter Peroxoverbindungen, die zum Teil wegen ihrer Farbigkeit von analytischem Interesse sind.

Die Möglichkeiten zur Darstellung von Peroxoverbindungen des Tantals sind wegen ihrer schlechten Löslichkeit und der leichten Hydrolysierbarkeit der Tantalverbindungen sehr begrenzt.

Als Ausgangssubstanz bietet sich Tantalpentoxid an, das wie die anderen Oxide der Metalle der 5. Nebengruppe amphoteren Charakter hat. Es bildet in stark alkalischen wäßrigen Lösungen Anionen. Beim Auflösen von Tantal(V)-oxid in einer Alkalischmelze erhält man durch Auslaugen mit Wasser und anschließende Fällung mit Äthanol kristalline Tantalate mit einem definierten Base-Säure-Verhältnis ($\text{Me}_2\text{O} : \text{Ta}_2\text{O}_5$).

J. C. Marignac¹⁾ isoliert aus einer Schmelze, die KOH und Ta_2O_5 im Molverhältnis 25:1 enthält eine Verbindung mit der Zusammensetzung $4 \text{K}_2\text{O} \cdot 3 \text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$, die bei anschließendem Glühen und Auswaschen des Alkaliüberschusses in $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$ übergeht. Auf gleiche Weise erhält Marignac $4 \text{Na}_2\text{O} \cdot 3 \text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ und daraus $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$.

G. Jander und D. Ertel²⁾ stellen unter gleichen Arbeitsbedingungen ein Alkalitantalat(V) mit der Zusammensetzung $\text{Me}_7\text{Ta}_5\text{O}_{16}$

aq (Me = Li, Na, K, Rb, Cs) her. Von F. Windmaier³⁾ werden zwar die von Marignac angegebenen Kristallformen bestätigt, jedoch gibt er an, daß seine Produkte zum größeren Teil die analytische Zusammensetzung $4 K_2O \cdot 3 Ta_2O_5 \cdot 16 H_2O$ und zum kleineren Teil $7 K_2O \cdot 5 Ta_2O_5 \cdot (24-30) H_2O$ haben. V. I. Spicin[•] und N. N. Savrova⁴⁾ machen genaue Angaben, in welchem Bereich sich (4:3)- bzw. (7:5)-Tantalate bilden sollen. Eine Schmelze, die Ta_2O_5 und NaOH im Molverhältnis 1:5 enthält, wird in der Kälte mit der zehnfachen Menge Wasser von überschüssigem Alkali befreit, der Rückstand wird in der Wärme gelöst und die Lösung eingedampft. Daraus werden hexagonale Kristalle der Verbindung $8 Na_2O \cdot 6 Ta_2O_5 \cdot 33 H_2O$ isoliert. Wird die Schmelze in der Kälte jedoch mit 0,1 n NaOH behandelt und anschließend in Wasser gelöst, das wärmer als $85^\circ C$ ist, dann soll man beim Eindampfen bei etwa $90^\circ C$ die Verbindung $7 Na_2O \cdot 5 Ta_2O_5 \cdot 22 H_2O$ isolieren können. M. Muller⁵⁾, der das System $Ta_2O_5 - Na_2O - H_2O$ untersucht hat, kann das (7:5)-Tantalat nicht bestätigen. Auch J. Dehand⁶⁾ findet die (7:5)-Verbindung nicht.

Durch Behandeln der Alkalitantalate mit verdünnter Wasserstoffperoxid-Lösung lassen sich Peroxotantalate gewinnen.

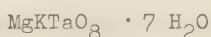
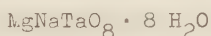
So bildet sich nach P. Melikoff und L. Pissarjewski⁷⁾ beim Versetzen einer wäßrigen Lösung von Natriumhexatantalat mit überschüssiger NaOH nach Zugabe von 2%igem H_2O_2 ein Tetra-peroxotantalat(V), das aus der gekühlten Lösung durch Zusatz von Äthanol ausgefällt werden kann und die Zusammensetzung $Na_3TaO_8 \cdot H_2O$ hat. Ohne Zusatz von NaOH entsteht ein sauerstoffärmeres Salz der Zusammensetzung $NaTaO_4 \cdot NaTaO_5 \cdot 13 H_2O$. Ausgehend von einer Kaliumhexatantalat(V)-Lösung

erhalten sie die Verbindung $K_3TaO_8 \cdot 0,5 H_2O$.

$CaKTaO_8 \cdot 4,5 H_2O$ entsteht in Form eines feinen kristallinen Pulvers bei der Einwirkung von $CaCl_2$ -Lösung auf eine wäßrige Lösung von K_3TaO_8 . Die Verbindung ist bei Zimmertemperatur in Wasser unlöslich.

M. K. Grigoreva und K. I. Selezneva⁸⁾ erhalten Salze der Zusammensetzung $Me_3TaO_8 \cdot n H_2O$ (Me = Na, K). Sie schmelzen Tantalpentoxid in überschüssigem NaOH bzw. KOH. Das erkaltete Reaktionsprodukt wird unter Eiskühlung in 30-40%igem H_2O_2 (Natriumsalz) bzw. mit verdünntem Wasserstoffperoxid und dann mit 30-40%igem H_2O_2 (Kaliumsalz) gelöst, filtriert und mit Äthanol gefällt.

C. W. Balke und E. F. Smith⁹⁾ stellen Alkaliperoxotantalate durch Umsatz von Alkaliorthotantalaten, Me_3TaO_4 , (Me = Na, K, Rb) mit Wasserstoffperoxid unter Alkalizusatz her. Auf diese Weise können sie $(Na, K, Rb)_3TaO_8$ und durch Zusatz der entsprechenden Mengen M_3 -Ionen



gewinnen. Der Einsatz von Ca-Ionen ermöglicht die Darstellung von $CaNaTaO_8 \cdot 4,5 H_2O$. Diese Verbindungen sind stabil und lösen sich in Wasser ohne Zersetzung.

Durch Einwirkung von 5-75%igem H_2O_2 auf $NaTaO_3$ bei $0^\circ C$ bis $-10^\circ C$ und Fällung mit C_2H_5OH erhält man $Na_4Ta_2O_{12} \cdot n H_2O$ ¹⁰⁾.

Bei der Behandlung von Tantalpentoxidhydrat mit 3-10%igem überschüssigen Wasserstoffperoxid findet man weiße, feinpulvrige Produkte mit wechselndem Gehalt an aktivem Sauerstoff. Bei Verwendung von 10-30%igem H_2O_2 löst sich das

Oxidhydrat nach einiger Zeit. Aus der opaleszierenden Flüssigkeit kann man durch Zusatz von NaCl-Lösung und Äthanol eine gelatinöse Substanz abscheiden, die nach dem Trocknen die Zusammensetzung $\text{HTaO}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{HTa}(\text{O}_2)\text{O}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ hat¹¹⁾.

Bei Zusatz von NaOH, NH_3 , Na_2CO_3 oder NH_4Cl löst sich $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot aq$ schon in sehr verdünnter Wasserstoffperoxid-Lösung rückstandslos¹²⁾.

J. E. Guerchais und R. Rohmer¹³⁾ geben Tantalpentoxidhydrat in konzentrierte Wasserstoffperoxid-Lösung und erwärmen vorsichtig solange, bis sich alles gelöst hat. Bei 0°C wird dann Ammoniaklösung zugesetzt und durch Zusatz von Äthanol Triammoniumtetraperoxotantalat, $(\text{NH}_4)_3\text{TaO}_8$, ausgefällt.

$\text{Li}_3\text{TaO}_8 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ erhalten J. E. Guerchais, M. P. Aufranc, J. Dehand und R. Rohmer¹⁴⁾ ebenfalls nach der beschriebenen Methode und daraus durch Temperung $\text{Li}_3\text{TaO}_5 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$.

$(\text{NH}_4)_3\text{TaO}_8$ stellen K. I. Nisel'son und L. A. Selezneva¹⁵⁾ aus Tantalchlorid gemäß der Reaktionsgleichung

$$2 \text{TaCl}_5 + 8 \text{H}_2\text{O}_2 + 16 \text{NH}_4\text{OH} = 2 (\text{NH}_4)_3\text{TaO}_8 + 10 \text{NH}_4\text{Cl} + 16 \text{H}_2\text{O}$$
dar. Wird $(\text{NH}_4)_3\text{TaO}_8$ 20 - 30 Tage bei 40°C gelagert, so bildet sich unter Abgabe von 3 Atomen aktiven Sauerstoffes $(\text{NH}_4)_3\text{TaO}_5$.

$$(\text{NH}_4)_3\text{TaO}_8 \longrightarrow (\text{NH}_4)_3\text{TaO}_5 + 3 \text{Oaktiv}$$
Erst nach 50 - 60 Tagen zersetzt sich $(\text{NH}_4)_3\text{TaO}_5$ unter Abgabe von aktivem Sauerstoff und eines Teiles Ammoniak über undefinierte Zwischenstufen.

Triammoniumtetraperoxotantalat reagiert mit verdünnter Schwefelsäure (1:9) zu Peroxotantalsäure $\text{HTaO}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$. Diese Peroxotantalsäure stellen P. Melikoff und L. Pissarjewski¹⁷⁾ durch Zersetzung von $\text{K}_3\text{TaO}_8 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ mit verdünnter Schwefel-

säure dar.

A. Sieverts und E. L. Müller¹¹⁾ erhalten die Säure durch Reaktion von frischgefälltem Tantal(V)-oxid · aq mit einer 30%igen Wasserstoffperoxid-Lösung. Zur Ausfällung kommt es durch Hinzufügen einer gesättigten Kochsalzlösung und Äthanol.

C. Djordjevic und N. Vuletic¹⁶⁾ lösen Kaliumhexatantalat(V) in 30%igem H_2O_2 und geben dann Oxalsäure hinzu. Mit Äthanol fällen sie $\text{K}_3\text{Ta}(\text{O}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ aus. Durch Zugabe von Dipyridyl erhalten sie Kaliumtriperoxidipyridyl

$\text{K Ta}(\text{O}_2)_3\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ und bei Einsatz von o-Phenanthrolin $\text{K Ta}(\text{O}_2)_3\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$. Die Verbindungen sind in Wasser löslich und einigermaßen beständig.

Beim Behandeln von $2 \text{KF} \cdot \text{TaF}$ mit etwas Flußsäure und warmer 3%iger Wasserstoffperoxid-Lösung findet A. Piccini¹⁷⁾

$2 \text{KF} \cdot \text{TaO}_2\text{F}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, das sich beim Erkalten der Lösung in schönen farblosen Kristallen ausscheidet. Nach Einwirkung von verdünnter Wasserstoffperoxid-Lösung auf RbTaF_5 bilden sich beim Erkalten der Lösung weiße Blättchen der Zusammensetzung $2 \text{RbF} \cdot \text{TaO}_2\text{F}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Nach dem gleichen Verfahren stellt W. P. Griffith¹⁸⁾

$(\text{NH}_4)_2\text{Ta}(\text{O}_2)\text{F}_5$ her.

Eine Lösung von Tantal(V)-chlorid in 10 n HCl, zu der man eine gesättigte Lösung von Alkalichlorid gibt, scheidet einen weißen Niederschlag von Oxochlorotantalat aus. Nach Zugabe von 12 n HCl und konzentrierte Wasserstoffperoxid-Lösung scheidet sich beim Stehenlassen bei -10°C ein kristalliner Niederschlag aus, den J. Dehand, J. E. Guerschais und R. Rohmer¹⁹⁾ als $\text{M}_2\text{Ta}(\text{O}_2)\text{Cl}_5$ ($\text{M} = \text{NH}_4, \text{Rb}, \text{Cs}$) beschreiben. Diese unbeständigen Verbindungen sind nur bei tiefen Temperaturen

haltbar.

Das auffallende Ergebnis aller dieser Untersuchungen besteht darin, daß offenbar alle Peroxotantalate in wäßriger Lösung monomer vorliegen, während Oxoanionen des Tantals im Wasser nur polymer auftreten. Neben $\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{8-}$ sollen nach Literaturangaben noch höher aggregierte Polytantalationen in wäßriger Lösung existieren. Tantalate mit dem monomeren Anion TaO_4^{3-} werden nur aus Schmelzen erhalten, beim Lösen in Wasser aggregieren sie sofort. Die Bildung des TaO_3^{3-} scheint in wäßriger Lösung dagegen so bevorzugt zu sein, daß keine Aggregation zu Peroxopolytantalaten eintritt. Damit ist allerdings die Frage, ob die Bildung solcher Verbindungen überhaupt möglich ist, noch nicht prinzipiell entschieden. Umfangreiche Untersuchungen haben gezeigt, daß Polymetallate und auch Peroxopolymetallate nicht nur aus wäßriger Lösung, sondern auch aus organischen Solventien erhalten werden können. Die Bildung polymerer Produkte ist in wasserarmen Lösungssystemen naturgemäß sogar bevorzugt. Als geeignetes Ausgangsprodukt für solche Untersuchungen haben sich die in organischen Solventien löslichen Metallsäureester erwiesen. Bei ihrer vorsichtigen Hydrolyse in Gegenwart von Basen entstehen Polymetallate.

Auch Polytantalate wurden auf diesem Wege schon von K. F. Jahr, J. Fuchs und W. Plötz²⁰⁾ erhalten.

In der vorliegenden Arbeit soll nun versucht werden durch Perhydrolyse von Tantal(V)-säurepentaäthylester in Gegenwart von organischen Basen definierte Peroxotantalate zu erhalten, zumal mit der Möglichkeit gerechnet werden kann, daß unter

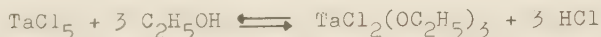
diesen Bedingungen auch Salze definierter Peroxopoly-
tantalate entstehen.

2. Präparativ-analytische Untersuchungen

2.1. Darstellung des Tantal(V)-säurepentaäthylesters.

Die Methode zur Darstellung des Tantal(V)-säurepentaäthylesters beschreiben D. C. Bradley und al.²¹⁾.

Beim Umsatz von TaCl_5 in benzolischer Suspension mit Athanol läuft folgende Reaktion ab:



Wenn unter Kühlung trockenes Ammoniakgas eingeleitet wird, bildet sich Tantal(V)-säurepentaäthylester.



Der entstandene Ester ist in Benzol löslich. Er wird durch Abziehen des Lösungsmittels und anschließende Destillation als farblose wasserklare Flüssigkeit isoliert.

Da es schwierig ist das entstandene NH_4Cl vom esterhaltigen Benzol zu trennen, wird die beschriebene Methode zweckmäßig abgewandelt. Man verwendet als Lösungsmittel statt Benzol Dioxan und zur Entfernung des entstehenden Chlorwasserstoffs Triäthylamin, dessen Hydrochlorid in Dioxan nicht löslich ist.



Zu 500 ml wasserfreiem Dioxan gibt man unter Feuchtigkeitsausschluß und unter Kühlung 100 g TaCl_5 . Hierzu läßt man unter starkem Rühren eine Lösung tropfen, die in 250 ml Dioxan 83 ml $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ und 197 ml Triäthylamin enthält. Nach 10 - 12 Stunden ist die Zugabe beendet. Zum vollständigen Absetzen des Triäthylamin-hydrochlorid läßt man unter einem Strom trockenen Stickstoffs zwei Tage stehen und zieht nach Filtration des tantalesterhaltigen Dioxans das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab.

Der erhaltene Rohester wird im Vakuum bei 2 Torr und 176°C destilliert. Die Ausbeute beträgt 66-68%, berechnet auf das eingesetzte TaCl_5 .

Der farblose Tantal(V)-säurepentaäthylester ist feuchtigkeitsempfindlich.

2.2. Perhydrolyse des Tantal(V)-säurepentaäthylesters in Gegenwart von Basen

2.3. Allgemeine Versuchsbedingungen

Für die Darstellung der in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen diente eine ca. 0,1 m Lösung des Esters in Äthanol bzw. eine ca. 0,1 m Lösung des Esters in Petroläther. Der Tantalgehalt der Lösungen wurde durch Ausfällung des Tantals als Oxidhydrat und Verglühen zu Ta_2O_5 bestimmt. Die Lösungen wurden jeweils in einer halbautomatischen Bürette aufbewahrt. Durch Vorschalten von Trockentürmen, die mit $CaCl_2$ beschickt waren, wurde der Ester vor Luftfeuchtigkeit geschützt.

Zur Darstellung von Peroxotantalaten wurden die Ausgangssubstanzen folgendermaßen zusammengegeben:

1) Zu der Tantal(V)-säurepentaäthylesterlösung in Äthanol oder Petroläther wird ein Überschuß von 85%igem Wasserstoffperoxid gegeben und sofort danach die Base in Äthanolischer oder acetonhaltiger Lösung hinzugefügt.

Manchmal traten bei dieser Art der Zusammengabe in petrolätherischer Lösung schon vor dem Basezusatz leichte Fällungen auf. Die Proben wurden dann verworfen. Das Reaktionsgefäß (300 ml Jodzählkolben) wird mit Eis vorgekühlt, um Reaktionswärme abzuleiten und so eine eventuelle vorzeitige Zersetzung der Verbindung zu verhindern.

Nach Zugabe der Base bildet sich sofort eine Fällung. Der Niederschlag wird 10 Minuten unter Eiskühlung aufbewahrt, abdekantiert und durch eine G4-Glasfritte abfiltriert. Die Probe wird portionsweise mit 80 ml Aceton, anschließend

mit 40 ml Diäthyläther gewaschen und drei Minuten im Luftstrom getrocknet.

2) Äthanolische oder petrolätherische Tantal(V)-säurepentaäthylesterlösung wird mit acetonhaltiger oder äthanolischer Baselösung gemischt, und anschließend 85%iges Wasserstoffperoxid im Überschuß dazupipettiert.

Die Lösung bleibt völlig klar, erst nach einiger Zeit tritt Trübung auf. Es bilden sich weiße kristalline Produkte, die gut filtrierbar sind. Die Proben stehen dann 2 Stunden in der Kühlmischung und werden zur Vervollständigung der Fällung noch einige Stunden im Kühlschrank aufbewahrt. Es wird filtriert und mit Aceton, das vorher gekühlt wurde, gewaschen, da die Substanzen sich teilweise in Aceton lösen. Nach der Trocknung mit Diäthyläther können die Substanzen längere Zeit unzersetzt bei -10°C gelagert werden.

3) Alkalihydroxide und auch Guanidiniumcarbonat werden in 25 ml 28%iger Wasserstoffperoxid-Lösung gelöst. Die Lösung wird mit einer Lösung von Tantal(V)-säurepentaäthylester in Äthanol vereinigt, der zunächst 0,5 ml 85%iges H_2O_2 , dann 25 ml 28%ige Wasserstoffperoxid-Lösung zugefügt wurden. Die Zugabe des hochprozentigen H_2O_2 ist notwendig, um eine Hydrolyse des Esters zu vermeiden. Es wird in Eis/Wasser gekühlt und anschließend mit dem gleichen Volumen Äthanol gefällt. Aus der manchmal völlig klaren Lösung kristallisieren bei Lagerung im Kühlschrank nach einem Tag weiße, gut kristalline Verbindungen aus.

Nach Abdekantieren der überstehenden Lösung wird abfiltriert, mehrmals mit Äthanol und anschließend mit Äther gewaschen.

2.4. Allgemeiner Reaktionsverlauf bei Anwendung verschiedener organischer und anorganischer Basen.

Unter den angegebenen allgemeinen Versuchsbedingungen wurde die Perhydrolyse des Tantal(V)-säurepentaäthylesters in Gegenwart von verschiedenen organischen und anorganischen Basen durchgeführt. Die Anzahl der einsetzbaren Basen ist allerdings durch das starke Oxydationsvermögen des Wasserstoffperoxids begrenzt; nur solche Basen können verwendet werden, die unter den Reaktionsbedingungen nicht oxydativ zerstört werden. Anhand der Ergebnisse lassen sich die Basen in 4 Gruppen einteilen:

1) Die Reaktion führt zur Bildung einer Tantalperoxoverbindung mit praktisch konstantem Gehalt an Peroxid. Der Basegehalt schwankt jedoch stark, er ist im wesentlichen eine Funktion der eingesetzten Basenkonzentration.

2) Die Base verhindert eine Fällung.

3) Die Reaktion führt eindeutig zur Bildung von Peroxotantalaten, die jedoch unbeständig sind.

4) Es entstehen in gut reproduzierbarer Weise definierte Peroxotantalate.

Geordnet nach diesen Gruppen werden die Reaktionen im folgenden Abschnitt behandelt.

2.5. Spezielle Reaktionen

2.5.1. Reaktionsprodukte wechselnder Zusammensetzung

2.5.1.1. Reaktion mit Pyridin

Zu einer Mischung von Tantalsäureester in Petroläther und überschüssigem 85%igem Wasserstoffperoxid wurden Lösungen von Pyridin in Tetrachlorkohlenstoff gegeben. In 15 Ansätzen wurde die Menge an Pyridin sukzessiv gesteigert, so daß das Molverhältnis Pyridin zu Tantal im Ansatz von 1,2:1 bis 2,4:1 variierte. Es wurden jeweils weiße Fällungen erhalten, die nach dem Waschen und Trocknen etwas nach Pyridin rochen und sowohl in Wasser wie auch in organischen Solventien unlöslich waren.

Während das Verhältnis Ta_2O_5 : Oaktiv in den Proben praktisch konstant war (1:2,2 bis 1:2,4), variierte das Verhältnis $(PyrH)_2O$: Ta_2O_5 weitgehend proportional zum Molverhältnis im Ansatz von 0,37:1 bis 0,55:1.

Eine wesentliche Verringerung des Basezusatzes bis zu einem Molverhältnis Pyridin : Tantal von 1:3 änderte nichts am Verhältnis Tantalpentoxid : Oaktiv, während der Basegehalt der Proben noch weiter sank.

2.5.1.2. Reaktion mit Hexamethylentetramin

Bei Verwendung von Hexamethylentetramin in äthanolischer Lösung und Zugabe eines Überschusses von 85%igem Wasserstoffperoxid bildeten sich mit Tantalester Niederschläge, die ein praktisch konstantes Verhältnis Ta_2O_5 : Oaktiv von 1:3 aufwiesen. Die Variation des Verhältnisses Urotropin : Tantal

von 2,6:1 bis 0,5:1 ergab Fällungen, bei denen der Gehalt an Base insgesamt deutlich vom Molverhältnis im Ansatz abhing, aber im einzelnen nicht reproduzierbar war.

Die Proben enthielten offenbar größere Mengen Lösungsmittel gebunden, denn die Summe der analytisch bestimmten Bestandteile (Tantaloxid, Basenoxid, aktiver Sauerstoff) ergab nur 68-76%.

Bei manchen Ansätzen verpuffte die Substanz bereits kurz nach der Probenahme.

2.5.1.3. Reaktion mit Acridin

Eine äthanolische Lösung, die Acridin : Tantal im Molverhältnis 3:1 enthielt, wurde mit 85%igem Wasserstoffperoxid versetzt. Sofort bildete sich eine gelbe Fällung, die nach Abfiltrieren und Waschen stark zum Niesen reizte. Das gefundene Verhältnis Ta_2O_5 : Oaktiv betrug 1:2. Die Substanz war wasserunlöslich. Variation des vorgelegten Verhältnisses Acridin : Tantal ergab kein reproduzierbares Base-Säure-Verhältnis. Je nach Acridin-Einsatz bei gleichbleibendem Tantalgehalt schwankte das Base-Säure-Verhältnis zwischen 0,3:1 und 0,7:1, während das Verhältnis Ta_2O_5 : Oaktiv 1:2 blieb.

2.5.1.4. Reaktion mit Chinolin, Isochinolin

Die Reaktion mit Chinolin und Isochinolin brachte ganz ähnliche Verhältnisse wie die mit Acridin. Die Proben rochen nach sorgfältigem Auswaschen nach der Base. Auch sie zeigten bei praktisch konstantem Peroxidgehalt (bezogen auf Tantal) unterschiedlichen Gehalt an Base.

2.5.1.5. Diskussion

Die Analysenergebnisse der bei der Perhydrolyse von Tantal-säureester in Gegenwart von Pyridin, Hexamethylentetramin, Acridin, Chinolin und Isochinolin erhaltenen Proben lassen sich prinzipiell in zweifacher Weise deuten.

- 1) Es entstehen definierte Tantalperoxidhydrate, die Base adsorbiert enthalten.
- 2) Es entstehen Gemische von hochaggregierten, unterschiedlich protonierten Peroxotantalaten.

Der zweite Fall muß betrachtet werden, weil sich bei der Hydrolyse von Tantalsäureester in Gegenwart von Basen Polytantalate bilden, die sich offenbar vom gleichen Polyanion ableiten, aber dennoch ein unterschiedliches Base-Säure-Verhältnis aufweisen. So wurden von K. F. Jahr, J. Fuchs und W. Plötz²⁰⁾ die Verbindungen $(C_5H_{10}NH_2)_5H_9Ta_{12}O_{37}$ und $(C_5H_{10}NH_2)_6H_8Ta_{12}O_{37}$ sowie $(NH_4)_8H_{12}Ta_{18}O_{55}$ und $(NH_4)_7H_{13}Ta_{18}O_{55}$ beschrieben.

Auch bei den Polyniobaten treten ähnliche Verhältnisse auf. K. F. Jahr, J. Fuchs und G. Heller²¹⁾ isolierten bei der Hydrolyse von Niobsäureester in Gegenwart von Basen z. B. die Verbindungen:

$(C_5H_{13}N_4)_5H_9Nb_{12}O_{37}$, $(C_5H_{12}N)_8H_6Nb_{12}O_{37}$, $(NH_4)_5H_5Nb_{12}O_{37}$
Allerdings ist die Zusammensetzung dieser Verbindungen gut reproduzierbar und sie entstehen mit gleicher Zusammensetzung, auch wenn die Konzentration der Komponenten im Ansatz über einen größeren Bereich variiert wird.

Der durchweg sehr geringe Gehalt an Base und der stark wechselnde und weitgehend vom Ansatz abhängige Basenanteil spricht

gegen das Vorliegen eines Gemisches von Polyperoxotantalaten, aber für eine Adsorption der Base.

Es muß daher angenommen werden, daß es sich bei den Fällungsprodukten um zwei definierte Tantalperoxidhydrate mit den Verhältnissen Ta_2O_5 : Oaktiv von 1:2 bzw. 1:3 handelt, die Base in Abhängigkeit von der Ausgangskonzentration adsorbiert enthalten.

Die Verbindungen sind, wie ihre Unlöslichkeit in Wasser zeigt, ohne Frage hochmolekular. Bei der ersten Verbindung kann es sich um das bereits beschriebene $\text{HTaO}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ handeln.

Die eventuell noch zu erwägende Annahme, daß es sich bei den Reaktionsprodukten um ein Tantaloxidhydrat handelt, das Base und H_2O_2 adsorbiert oder vielleicht Kristallwasserstoffperoxid gebunden enthält, läßt sich sicher ausschließen. Dagegen spricht der reproduzierbar konstante Peroxidgehalt und die Beobachtung, daß das IR-Spektrum der isolierten Proben stets eine charakteristische Bande bei 841 cm^{-1} aufweist, die der O_2 -Schwingung einer an ein Metallatom gebundenen Peroxogruppe zuzuordnen ist.

2.5.2. Bildung gelöster Reaktionsprodukte

2.5.2.1. Reaktion mit Tetramethylammoniumhydroxid

Äthanolische Tantal(V)-säurepentaäthylesterlösung, die Tetramethylammoniumhydroxid gelöst in iso-Propanol/Methanol im Verhältnis Base : Tantal 3:1 enthielt, wurde mit 85%igem Wasserstoffperoxid versetzt. Es kam zu keiner Fällung. Bei der Perhydrolyse des Esters in Gegenwart von Tetramethylammoniumhydroxid entstehen offenbar niedermolekulare

Peroxotantalate, die in organischen Solventien löslich sind. Schon bei Versuchen zur H y d r o l y s e von Metallsäureestern in Gegenwart von Tetraalkylammoniumhydroxiden wurde oft beobachtet, daß diese Basen eine hohe Löslichkeit in organischen Solventien vermitteln.

Bei dem Versuch, durch Zugabe unpolarer Solventien eine Fällung zu erreichen, wurden in der Regel nur Öle erhalten.

2.5.2.2. Reaktion mit Tetrabutylammoniumhydroxid

Wie zu erwarten, tritt auch bei der Perhydrolyse in Gegenwart von Tetrabutylammoniumhydroxid keine Fällung auf. Durch die großen Alkylreste wird die Löslichkeit anorganischer Salze dieser Base in organischen Lösungsmitteln noch begünstigt.

2.5.3. Bildung unbeständiger Peroxotantalate

2.5.3.1. Reaktion mit Piperidin

Bei dem Versuch, aus äthanolischer Lösung durch Perhydrolyse des Tantalesters in Gegenwart von Piperidin ein Piperidiniumperoxotantalat zu isolieren, zeigte es sich, daß das erhaltene Fällungsprodukt manchmal schon in der Lösung explodierte. Weitaus öfter erfolgte aber die spontane Zersetzung während des Trocknens.

Weitere Isolierungsversuche von Peroxotantalaten mit Piperidin als Kation wurden deshalb nicht unternommen.

2.5.3.2. Reaktion mit Cyclopentylamin, Cycloheptylamin, Cyclooctylamin und Cyclododecylamin

Die Perhydrolyse des äthanolischen Tantal(V)-säurepenta-äthylesters in Gegenwart von Cyclopentylamin, Cycloheptylamin, Cyclooctylamin und Cyclododecylamin erbrachte bei Ansätzen im Molverhältnis Base-Tantal von 3:1 und Zugabe von 85%igem Wasserstoffperoxid im Überschuß bei -20°C kristalline Produkte, die aber sehr unbeständig waren. Sofort nach der Darstellung aufgenommene IR-Spektren zeigen die für das TaO_8^{3-} charakteristischen Banden. Die gefundene Base-Säure-Verhältnisse deuten auf eine (3:1)-Verbindung hin, wie es für ein Tetraperoxotantalat zu erwarten ist.

Die Verbindungen neigen zur Explosion, ihre Löslichkeit in Wasser nimmt mit wachsender Ringgröße ab.

Die organische Mikroanalyse zeigte, daß zum Teil Zersetzung der Base eingetreten war.

2.5.4. Bildung definierter Peroxotantalate

2.5.4.1. Allgemeines

Die Perhydrolyse des Tantalsäureesters mit den im folgenden beschriebenen Basen wurde wie vorher unter breiter Variation der Konzentrationen der Ausgangskomponenten untersucht. Die Versuche ergaben hier jedoch, daß die Zusammensetzung der Perhydrolyseprodukte weitgehend von den Reaktionsbedingungen

unabhängig ist. Es entstehen streng definierte Verbindungen. In den folgenden Abschnitten sind Vorschriften angegeben bei denen diejenigen Bedingungen eingehalten sind, die sich bei der systematischen Untersuchung als besonders geeignet zur Darstellung reiner Verbindungen erwiesen haben.

2.5.4.2. Perhydrolyse in Gegenwart von Alkalihydroxiden

Eine 85%ige Wasserstoffperoxid-Lösung in Äthanol wird vorgelegt, hierzu schnell petrolätherische Tantal(V)-säure-pentaäthylesterlösung und anschließend äthanolische KOH im Molverhältnis 5:1 gegeben. Man erhält durch abschließende Fällung mit etwa der gleichen Volumenmenge Äthanol bei 0°C eine weiße Fällung, die mehrmals mit Äthanol und abschließend mit Äther gewaschen wird.

Die Substanz läßt sich umkristallisieren, indem man sie in Wasser löst und mit dem gleichen Volumen Äthanol wieder ausfällt.

Das Verhältnis $K_2O : Ta_2O_5$ von 3:1 und das Verhältnis $Ta_2O_5 : Oaktiv = 1:8$ entspricht der Verbindung, die P. Melikoff und L. Pissarjewski⁷⁾ durch Lösen einer Schmelze von KOH/Ta_2O_5 in 3%iger Wasserstoffperoxid-Lösung und anschließende Fällung mit Äthanol isoliert haben.

Die IR-Spektren des aus wäßriger Lösung gewonnen Kaliumtetraperoxotantalates stimmen mit den Spektren des durch Perhydrolyse dargestellten Kaliumsalzes überein.

Analog lassen sich bei Verwendung von äthanolischer NaOH-, RbOH-, CsOH-Lösung Salze der Zusammensetzung $3 Me_2O \cdot Ta_2O_5$ Oaktiv $\cdot n H_2O$ (Me : Na, Rb, Cs) isolieren.

Die Verbindungen lassen sich auch darstellen, indem man die Basen in verdünnter Wasserstoffperoxid-Lösung löst, sie zu einer Mischung von äthanolischem Tantal(V)-säurepentaäthylester in 28%igem Wasserstoffperoxid gibt und mit Äthanol fällt. Nach dem Umkristallisieren zeigen die Verbindungen gleiches analytisches und spektroskopisches Verhalten wie die von F. Melikoff und L. Pissarjewski⁷⁾ dargestellten Verbindungen.

2.5.4.3. Perhydrolyse in Gegenwart von Guanidiniumcarbonat

5,0 g Guanidiniumcarbonat werden in 25 ml 28%iger Wasserstoffperoxid-Lösung gelöst und mit einer Lösung vereinigt, die 720 mg $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ enthält und 25 ml 28%iges H_2O_2 . Damit bei der Zusammengebe der alkoholischen Tantal(V)-säurepentaäthylesterlösung mit der verdünnten Wasserstoffperoxid-Lösung kein Tantaloxidhydrat ausfällt, wird die alkoholische Esterlösung vorher mit 0,5 ml 85%igem Wasserstoffperoxid versetzt. Bei der anschließenden Zugabe von 28%igem Wasserstoffperoxid bleibt die Lösung dann völlig klar. Durch Versetzen mit 50 ml Äthanol fällt ein kristallines Produkt aus, das durch eine G4-Fritte abgesaugt wird. Anschließend wird mehrmals mit 60%igem Äthanol gewaschen, dann mit reinem Äthanol und mit Äther. Nach dreiminütiger Trockenzeit im Luftstrom wird die Verbindung in 50 ml Wasser gelöst und mit dem gleichen Volumen Äthanol wieder ausgefällt. Wieder wird filtriert und das isolierte Produkt mit Äthanol und mit Äther gewaschen und getrocknet. Tabelle 1 zeigt die Analysenergebnisse von 7 auf diesem Wege erhaltenen Ansätzen.

Ansatz	$(\text{CN}_3\text{H}_6)_2\text{O}$	Ta_2O_5	Oaktiv	$(\text{CN}_3\text{H}_6)_2\text{O} : \text{Ta}_2\text{O}_5 : \text{Oaktiv}$		
	%	%	%			
1	42,03	44,60	12,28	3,05	: 1	: 7,60
2	41,96	44,86	12,61	3,03	: 1	: 7,76
3	40,83	44,75	12,48	2,96	: 1	: 7,70
4	40,99	45,11	12,54	2,95	: 1	: 7,67
5	41,08	45,11	12,29	2,96	: 1	: 7,52
6	41,40	45,04	12,51	2,98	: 1	: 7,67
7	42,07	45,00	12,21	3,03	: 1	: 7,50
Mittelwert:	41,48	44,92	12,41	3,00	: 1	: 7,63

Das Base-Säure-Verhältnis 3:1 und das Verhältnis $\text{Ta}_2\text{O}_5 : \text{Oaktiv}$ 1:8 sprechen für die Verbindung $(\text{CN}_3\text{H}_6)_3\text{TaO}_8$.

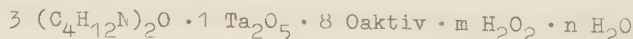
	% C	% N	% H	% Ta	% Oaktiv
Berechnet	7,36	25,77	3,71	36,98	13,08
Gefunden	7,32	25,62	3,72	36,79	12,41

Die Summe der Bestandteile beträgt fast 100%.

Die Verbindung kristallisiert wasserfrei. Triguanidiniumtetra-peroxotantalat ist mehrere Stunden bei Zimmertemperatur unzersetzt haltbar. Erst dann färben sich die Kristalle leicht gelblich. Die Verbindung löst sich gut in Wasser, eine wäßrige Lösung ist ohne Bildung von Sauerstoffbläschen mehrere Stunden zu verwenden.

Beim Erhitzen explodiert das Salz bei etwa 130°C .

2.5.4.4. Perhydrolyse in Gegenwart von tert. Butylamin



Bei der Umsetzung einer 342 mg Tantal enthaltenden ätha-

nolischen Tantal(V)-säurepentaäthylesterlösung mit 415 mg tert. Butylamin unter Kühlung (Eis/Kochsalz-Mischung) tritt nach Zugabe von 2 ml 85%igem Wasserstoffperoxid nach wenigen Minuten in der vorher völlig klaren Lösung eine weiße Fällung auf. Nach 30 Minuten wird von der überstehenden Lösung abdekantiert, und die kristalline Verbindung durch eine G4-Fritte abgesaugt. Es wird mit insgesamt 80 ml Aceton in kleinen Anteilen und abschließend mit Äther gewaschen. Nach einer Trockenzeit von drei Minuten im Luftstrom ergab die Analyse folgende Werte:

Ansatz	$(C_4H_{12}N)_2O$	Ta_2O_5	Oaktiv	$(C_4H_{12}N)_2O$	Ta_2O_5	Oaktiv
1	40,72	36,63	14,25	2,99	: 1	: 10,74
2	40,35	36,79	12,73	2,95	: 1	: 9,56
3	40,00	36,80	12,90	3,01	: 1	: 9,68
4	40,65	36,21	13,55	3,01	: 1	: 10,33
5	40,55	36,69	13,39	2,97	: 1	: 10,08
6	40,64	37,19	13,74	2,94	: 1	: 10,20
7	40,51	36,87	14,10	2,95	: 1	: 10,56
8	41,30	37,06	14,10	3,00	: 1	: 10,50

Das Base-Säure-Verhältnis beträgt 3:1, während das Verhältnis Ta_2O_5 : Oaktiv im Mittelwert 1:10,2 beträgt. Die chemischen Eigenschaften der Substanz, die Löslichkeit in Wasser und das Base-Säure-Verhältnis sprechen dafür, daß es sich um ein Tetraperoxotantalat handelt. Dies wird durch die IR- bzw. Raman-Aufnahmen gestützt. Banden bei 811, 550, 530, 440, 300, 130 cm^{-1} (IR) und 830, 450 cm^{-1} (Ra) geben den Beweis für das TaO_8^{3-} . Die Substanz enthält aber ca. 3% (absolut) zu viel an aktivem

Sauerstoff.

Das Vorhandensein eines so großen Überschusses an aktivem Sauerstoff läßt sich kaum durch Einschluss von Wasserstoffperoxid oder durch Adsorption erklären.

Bei den einzelnen Ansätzen stimmten die gefundenen Werte für aktiven Sauerstoff gut überein, zwischen den Ansätzen treten aber zum Teil erhebliche Schwankungen auf, obwohl genauestens auf gleiche Darstellungsbedingungen geachtet wurde. Versuche, die Substanz umzukristallisieren, führen zu einer teilweisen Zersetzung der Verbindung.

Das Ramanspektrum zeigt eine relativ gut ausgeprägte Bande bei 873 cm^{-1} . Bei dieser Wellenzahl liegt die Bande für die O-O Valenzschwingung im freien H_2O_2 ²³⁾. Offenbar ist also der überschüssige Gehalt an aktivem Sauerstoff durch den Einbau von Kristallwasserstoffperoxid zu erklären.

Da die Summe an % Ta_2O_5 , % $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N})_2\text{O}$, % H_2O_2 und %Rest-Oaktiv nicht ganz 100% beträgt, muß noch weiteres Lösungsmittel gebunden sein. Organische Lösungsmittel kommen nicht in Betracht, weil die bei der organischen Mikroanalyse gefundenen Werte für C und N den Molverhältnissen im tert. Butylamin entsprechen. Bei dem restlichen Lösungsmittel kann es sich also nur um H_2O handeln, zumal auch das IR-Spektrum keinen Hinweis für das Vorhandensein von Äthanol gibt.

Ein gleichzeitiger Einbau von H_2O und H_2O_2 erklärt auch den etwas schwankenden Gehalt an aktivem Sauerstoff. Wahrscheinlich sind beide Lösungsmittel gegenseitig ersetzbar, wenn auch die Aufnahme von Wasserstoffperoxid nur in begrenztem Rahmen erfolgt.

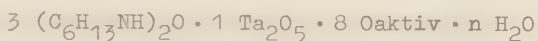
Selbst ein großer Überschuß von Wasserstoffperoxid bei der

Fällung läßt das Verhältnis Ta_2O_5 : Oaktiv nicht über den angegebenen Wert steigen.

Die Zusammensetzung der Substanz wird mit $3 (C_4H_{12}N)_2O$
 $1 Ta_2O_5 \cdot 8 \text{ Oaktiv} \cdot m H_2O_2 \cdot n H_2O$ angegeben. ($m + n = 6$)

Die Verbindung ist in Wasser löslich und explodiert bei $50^\circ C$.

2.5.4.5. Perhydrolyse in Gegenwart von Cyclohexylamin



Äthanolische Tantal(V)-säurepentaäthylesterlösung, die 342 mg Tantal enthält, wird mit 566 mg Cyclohexylamin, in Äthanol gelöst, versetzt. Die Lösung wird auf die Temperatur einer Eis/Kochsalz-Mischung abgekühlt und dann werden 2 ml 85%iges H_2O_2 zugegeben.

Nach kurzer Zeit beginnt eine weiße kristalline Verbindung sich auszuscheiden.

Es wird durch eine G4-Fritte filtriert, mit Aceton in kleinen Portionen und abschließend mit Äther gewaschen.

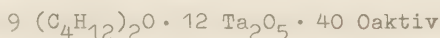
Die Verbindung hat folgende Zusammensetzung:

Ansatz	$(C_6H_{14}N)_2O$	Ta_2O_5	Oaktiv	$(C_6H_{14}N)_2O$	:	Ta_2O_5	:	Oaktiv
1	48,92	33,47	10,69	2,99	:	1	:	8,82
2	49,00	33,60	10,01	2,98	:	1	:	8,22
3	48,90	33,76	10,00	2,96	:	1	:	9,00
4	48,81	33,86	11,58	2,94	:	1	:	9,44
5	48,62	33,20	11,55	2,99	:	1	:	9,60
6	48,57	34,12	10,36	2,91	:	1	:	8,79
7	48,57	33,42	11,04	2,97	:	1	:	9,12

Das Base-Säure-Verhältnis beträgt 3:1 und das Verhältnis Ta_2O_5 : Oaktiv im Mittelwert 1:9. Diese geringe Abweichung von dem Tantalpentoxid - aktiven Sauerstoff - Verhältnis von 1:8 macht den Einschluß bzw. Adsorption von Wasserstoffperoxid auf der Oberfläche wahrscheinlich, zumal das Raman-Spektrum nur eine sehr schwache Bande bei der Frequenz der O-O Schwingung zeigt.

Auch diese Substanz enthält etwas Kristallwasser. Die Verbindung ist gut in Wasser löslich und explodiert beim Erwärmen zwischen 50 und 60°C.

2.5.4.6.



Eine petrolätherische Tantal(V)-säurepentaäthylesterlösung, die 342 mg Tantal enthält, wird mit 130 mg tert. Butylamin gemischt. Nach Abkühlung auf 0°C gibt man 2 ml 85%iges H_2O_2 hinzu. Zunächst bleibt die Lösung völlig klar. Nach etwa 30 Sekunden gibt es eine weiße Fällung.

Der Niederschlag wird abfiltriert, mehrmals mit Aceton und abschließend mit Äther gewaschen.

Nach 3 minütigem Trocknen im Luftstrom wird analysiert.

Ansatz	$(C_4H_{12}N)_2O$ %	Ta_2O_5 %	Oaktiv %	$(C_4H_{12}N)_2O : Ta_2O_5 : Oaktiv$
1	18,19	61,68	6,73	0,794 : 1 : 3,01
2	19,00	61,94	6,73	0,826 : 1 : 3,00
3	17,72	62,79	6,77	0,763 : 1 : 2,98
4	17,98	62,56	6,97	0,775 : 1 : 3,07

Ansatz	$(C_4H_{12}N)_2O$ %	Ta_2O_5 %	Oaktiv %	$(C_4H_{12}N)_2O : Ta_2O_5 : Oaktiv$
5	17,48	61,67	6,76	0,763 : 1 : 3,02
6	17,81	62,74	6,90	0,763 : 1 : 3,04
7	18,49	63,08	7,18	0,787 : 1 : 3,14

Das Base-Säure-Verhältnis 0,780:1 (3:4) und das Verhältnis $Ta_2O_5 : Oaktiv$ von 1:3,33 sprechen für die analytische Zusammensetzung $9 (C_4H_{12}N)_2O \cdot 12 Ta_2O_5 \cdot 40 Oaktiv$.

Die Substanz löst sich ohne Zersetzung in Wasser und läßt sich mehrere Wochen im Kühlschrank aufbewahren.

Nach dem Auftreten eines leichten Basegeruches, verbunden mit einem grünlichen Schimmer der Substanz, schreitet die Zersetzung schneller fort. Es zeigte sich, daß die Menge des eingesetzten 85%igem Wasserstoffperoxids keinen Einfluß auf den Gehalt an aktivem Sauerstoff hat.

Auch eine Veränderung der zugesetzten Basemenge von 130 mg auf 150 mg tert. Butylamin hat keinen Einfluß auf das gefundene Base-Säure-Verhältnis.

Eine Oxoverbindung mit dem Base-Säure-Verhältnis 9:12 konnte schon K. F. Jahr, J. Fuchs und W. Plötz²⁰⁾ bei der Hydrolyse des Tantal(V)-säurepentaäthylesters in Gegenwart von KOH isolieren. Er formuliert die Verbindung als $K_9H_5Ta_{12}O_{37}$. B. Spinner und N. Kheddar²⁴⁾ finden in Lösung das Anion $H_3Ta_{12}O_{36}^{9-}$, das bei Zugabe von OH^- -Ionen in $2 H_3Ta_6O_{19}^{5-}$ übergehen könnte.

M. Muller⁵⁾ gibt eine entsprechende Verbindung bei den Niobaten als $Na_9H_3Nb_{12}O_{36} \cdot 29 H_2O$ an.

In Anlehnung an das Kaliumsalz von K. F. Jahr, J. Fuchs und

W. Plötz²⁰⁾ sollte man die Verbindung $(C_4H_{12}N)_9H_5Ta_{12}(O_2)_{20}O_{17}$ formulieren, wobei allerdings der Anteil an Kristallwasser unberücksichtigt ist.

2.6. Analysenmethoden

2.6.1. Bestimmung des aktiven Sauerstoffs

Der Gehalt an aktivem Sauerstoff in den dargestellten Peroxotantalaten wurde jodometrisch und cerimetrisch bestimmt. Es kam das Verfahren von J. M. Kolthoff²⁵⁾ zur Anwendung.

In einem 300 ml Jodzahlkolben werden etwa 80 mg des Peroxotantalates in Wasser gelöst, dann werden 20 ml 2 n-Schwefelsäure und anschließend unter starkem Rühren oder Schütteln 20 ml 0,2 n Kaliumjodid-Lösung zugegeben. Es wird mit 2 Tropfen einer 1 n Ammonmolybdatlösung versetzt und mit 0,1 n Natriumthiosulfatlösung titriert, wobei Stärke als Indikator dient. Wenn man kein Ammonmolybdat einsetzen will, muß die Probe vor dem Titrieren 30 Minuten stehen.

Bei der cerimetrischen Bestimmung des aktiven Sauerstoffs werden die eingewogenen Substanzen sofort in verdünnter Schwefelsäure gelöst und gegen einen Tropfen Ferroin-Lösung als Indikator mit einer 0,1 n Lösung von Cer(IV)-sulfat titriert.

2.6.2. Bestimmung des Tantals

Die Peroxotantalate mit organischem Kation werden im Porzellantiegel eingewogen, zur Zersetzung des Peroxids mehrmals mit verdünnter Ammoniaklösung angefeuchtet und im Trockenschrank vorsichtig erwärmt. Wird nicht mit Ammoniaklösung versetzt, so explodieren die Proben schon beim Erwärmen. Nach Zersetzung des Peroxids wird 60 Minuten bei 1000°C zu Tantalpentoxid verglüht.

Zur Bestimmung von Base, Tantal und aktivem Sauerstoff neben-

einander wird die Substanz eingewogen, in 100 ml Wasser gelöst und ein bestimmter Teil abgenommen. Dann wird mit einigen Millilitern verdünnter Schwefelsäure versetzt und längere Zeit bei 80-85°C stehengelassen.

Nach einiger Zeit fällt Tantalpentoxidhydrat aus, das nach Abkühlung der Probe durch einen Porzellanfiltertiegel A1 abfiltriert und nach mehrmaligem Waschen mit heißem Wasser zu Tantalpentoxid bei 1000°C verglüht wird.

2.6.3. Bestimmung der Stickstoffbasen

Die Basen tert. Butylamin, Cyclohexylamin und Pyridin wurden nach Kjeldahl bestimmt.

Für die Rücktitration der unzersetzt überdestillierten Basen wird 0,1 n Natronlauge verwendet, für tert. Butylamin und Cyclohexylamin Methylrot als Indikator, während Pyridin konduktometrisch erfaßt wird. Die Basen Guanidin und Hexamethylentetramin werden vorher mit einem Selen- Reaktionsgemisch in konzentrierter Schwefelsäure reduktiv aufgeschlossen und in Ammonsulfat überführt.

Von allen Substanzen wurden außerdem C, H, N Bestimmungen im mikroanalytischen Labor des Organisch-chemischen Institutes der FU Berlin durchgeführt.

3. Röntgenographische Untersuchungen

Von den durch Perhydrolyse des Tantal(V)-säureäthylesters erhaltenen kristallinen Tetraperoxotantalaten wurden die Gitterkonstanten bestimmt.

Das Guanidiniumsalz, $(\text{CN}_3\text{H}_6)_3\text{TaO}_8$, erwies sich als so beständig gegen Röntgenstrahlen, daß damit Drehkristall-, Weissenberg-, Präzessions- und Guinieraufnahmen durchgeführt werden konnten.

Beim tert. Butylammoniumtetraperoxotantalat, $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N})_3\text{TaO}_8 \cdot m \text{H}_2\text{O}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, und beim Cyclohexylammoniumtetraperoxotantalat, $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH})_3\text{TaO}_8 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, mußten die Zelldaten aus Röntgendiffraktogrammen bestimmt werden, weil diese Verbindungen eine Bestrahlungszeit von mehreren Stunden nicht unzersetzt überstehen.

Abbildung 2 auf Seite 32 zeigt die Diffraktogramme von $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N})_3\text{TaO}_8 \cdot m \text{H}_2\text{O}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ und $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH})_3\text{TaO}_8 \cdot n \text{H}_2\text{O}$. Sie wurden aufgenommen mit CuK_α -Strahlung ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), 40 KV, 30 mA, Monochromator, Szintillationszählrohr, Zählrohrgeschwindigkeit $1^\circ/\text{min}$, Winkelbereich $5-50^\circ$ und Papieranschub 800 mm/h.

Die Aufnahmen sind gut reproduzierbar. Nach dem von G. Gattow und H. Poitter²⁶⁾ beschriebenen Verfahren zur graphischen Indizierung von Pulveraufnahmen wurden Zellparameter errechnet, mit denen im Rechenzentrum der FU Berlin mit Hilfe des Programms BRAGG²⁷⁾ alle möglichen Reflexe bis zu $2\theta = 50^\circ$ für die angenommene rhombische Kristallklasse berechnet wurden.

Die graphisch und rechnerisch ermittelten Indizes hkl stimmen

gut überein, so daß eine Verfeinerung der Zellparameter unter Einsatz der gefundenen 2θ -Werte nach dem Least-Squares Programm PARAM (X-Ray 63)²⁸⁾ möglich war.

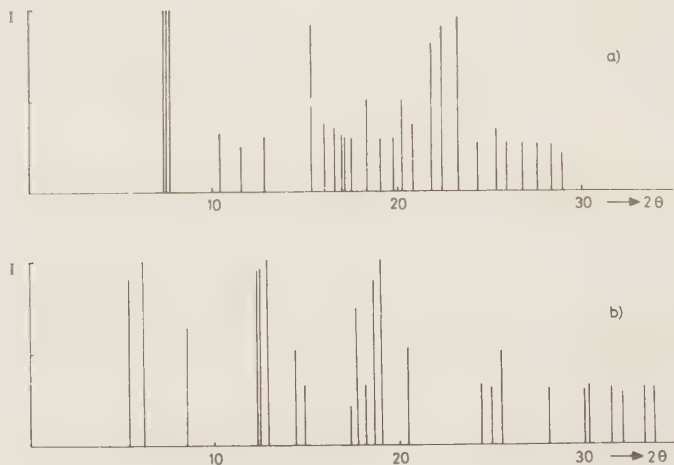


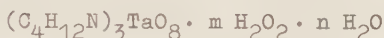
Abb.1 Diffraktogramme von $(C_4H_{12}N)_3TaO_8 \cdot m H_2O_2 \cdot n H_2O$ (a)
und $(C_6H_{13}NH)_3TaO_8 \cdot n H_2O$ (b)

3.1. Tributylammoniumtetraperoxotantalat

Tributylammoniumtetraperoxotantalat kristallisiert im rhombisch primitiven Gitter und hat folgende Zellparameter:

$$\begin{aligned} a &= 11,50 \pm 0,05 \text{ \AA} \\ b &= 11,92 \pm 0,07 \text{ \AA} \\ c &= 24,31 \pm 0,09 \text{ \AA} \end{aligned} \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

Tab.1 Auswertung des Röntgendiffraktogramms von



sst = sehr stark

s = schwach

st = stark

ss = sehr schwach

m = mittel

h k l	Intensität	$2 \theta^\circ$	$2 \theta^\circ$
	geschätzt	beobachtet	berechnet
0 1 0	sst	7,42	7,41
2 0 0	st	15,42	15,40
1 0 0	sst	7,66	7,68
3 1 0	s	24,36	24,37
0 0 2	sst	7,27	7,27
1 1 1	s	11,55	11,29
1 2 1	s	17,15	17,14
2 1 1	m	17,59	17,50
3 0 1	st	23,38	23,48
0 1 2	s	10,40	10,39
0 2 2	s	16,63	16,55
1 1 2	s	12,85	12,93
2 0 2	s	17,04	17,05
3 1 2	s	25,43	25,47
0 2 3	m	18,40	18,47
2 0 3	s	19,15	18,91
2 1 3	m	20,33	20,34
0 1 4	m	16,09	16,36
0 2 4	s	20,89	20,87

h k l	Intensität geschätzt	2 θ°	2 θ°
		beobachtet	berechnet
0 3 4	s	26,84	26,80
2 1 4	st	22,46	22,54
2 2 4	s	26,00	26,04
3 1 4	s	28,38	28,51
0 3 5	s	28,98	29,01
1 0 5	s	19,88	19,81
0 0 6	st	21,92	21,93
1 2 6	s	27,69	27,72

3.2. Tricyclohexylammoniumtetraperoxotantalat

Tricyclohexylammoniumtetraperoxotantalat kristallisiert ebenfalls im rhombisch primitiven Gitter und hat folgende Zellparameter:

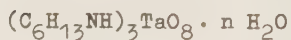
$$a = 19,94 \pm 0,05 \text{ \AA}$$

$$b = 14,23 \pm 0,03 \text{ \AA}$$

$$c = 28,55 \pm 0,06 \text{ \AA}$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

Tab.2 Auswertung des Röntgendiffraktogramms von



h k l	Intensität geschätzt	2 θ°	2 θ°
		beobachtet	berechnet
0 3 0	st	18,70	18,70
0 4 0	s	25,04	25,03
0 5 0	s	31,41	31,41
4 0 0	st	17,81	17,79
1 0 1	st	5,40	5,40
3 1 1	s	14,90	15,03
4 1 1	sst	19,11	19,11
0 0 2	sst	6,19	6,19

h k l	Intensität geschätzt	$2 \theta^\circ$ beobachtet	$2 \theta^\circ$ berechnet
0 1 2	m	8,54	8,77
2 1 2	st	12,54	12,48
1 5 3	s	33,17	33,14
2 0 3	st	12,98	12,86
3 1 3	s	17,44	17,42
3 2 3	m	20,54	20,52
0 0 4	st	12,39	12,40
0 0 9	s	28,13	28,12
1 1 4	m	14,44	14,57
3 0 4	s	18,25	18,23
4 1 5	s	24,48	24,51
1 2 7	m	25,58	25,56
5 0 8	s	33,71	33,69
2 1 9	s	30,29	30,21
0 1 10	s	32,00	31,96

3.3. Triguanidiniumtetraperoxotantalat

Zur Identifizierung des Kristallsystems des $(\text{CN}_3\text{H}_6)_3\text{TaO}_8$ und zur Bestimmung seiner Zellparameter wurden von einem nadelförmigen Kristall (Nadelachse entspricht der b Achse) mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung Drehkristall-, Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen nach dem Pseudoäquatorverfahren angefertigt. Es wurde die 0. und 1. Schichtlinie aufgenommen. Aus den Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen ergaben sich ungefähre Gitterkonstanten. Anschließend wurden Guinieraufnahmen (AEG-Kamera, $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung), die mit Silizium ($a = 5,4305 \text{ \AA}$) geeicht waren, ausgemessen.

Ausgewertet wurden 51 Reflexe, die sich mit Hilfe der vorläufig ausgerechneten Zellparameter gut indizieren ließen. Die 2θ -

Werte dieser Reflexe wurden als Grundlage für die Verfeinerung der gefundenen Parameter mit dem Least-Squares Programm PARAM (X-Ray 63)²⁸⁾ eingesetzt. Die Verfeinerung erbrachte folgende Zellparameter:

$$\begin{array}{ll} a = 13,67 \pm 0,007 \text{ \AA} & \alpha = 90^\circ \\ b = 10,41 \pm 0,006 \text{ \AA} & \beta = 87,54 \pm 0,05^\circ \\ c = 10,88 \pm 0,006 \text{ \AA} & \gamma = 90^\circ \end{array}$$

Tab.3 Guinieraufnahme des $(\text{CN}_3\text{H}_6)_3\text{TaO}_8$

h k l	Intensität	$2 \theta^\circ$	$2 \theta^\circ$
	geschätzt	beobachtet	berechnet
-1 2 1	s	20,13	20,09
-1 3 1	s	27,82	27,82
-3 3 1	s	33,73	33,67
-5 0 1	s	34,11	34,14
-2 1 2	st	23,03	22,96
-2 2 2	st	27,39	27,39
-2 4 2	m	40,74	40,84
-3 0 2	m	26,02	26,03
4 1 2	s	31,49	31,48
-5 0 2	st	37,37	37,43
-1 1 3	st	27,07	27,08
-1 2 3	s	31,01	30,96
-2 3 3	m	38,54	38,59
-3 0 3	s	32,17	32,18
3 2 3	m	36,62	36,63
-3 3 3	m	41,60	41,60
-2 2 4	m	40,11	40,11
-3 0 4	m	39,30	39,28
-2 1 5	m	45,07	45,09
0 2 0	s	17,02	17,02
1 4 0	st	35,11	35,06
2 2 0	st	21,45	21,44
3 1 0	st	21,19	21,27

h k l	Intensität	$2 \theta^\circ$	$2 \theta^\circ$
	geschätzt	beobachtet	berechnet
3 4 0	s	39,48	39,54
4 1 0	st	27,48	27,46
4 2 0	m	31,32	31,29
6 0 0	s	39,48	39,54
1 2 1	s	19,95	19,86
1 4 1	m	35,96	35,98
3 1 1	m	22,53	22,50
5 0 1	st	33,41	33,44
5 1 1	m	34,58	34,56
6 1 1	m	41,03	41,04
0 0 2	s	16,22	16,29
0 1 2	m	18,36	18,39
0 2 2	st	23,70	23,64
2 0 2	m	20,46	20,42
2 1 2	s	22,23	22,15
2 2 2	st	26,66	26,70
2 3 2	m	32,96	33,00
3 2 2	m	30,36	30,35
6 1 2	st	43,26	43,26
0 4 3	st	42,77	42,73
2 1 3	m	28,67	28,67
2 3 3	s	37,82	37,83
3 0 3	s	30,88	30,83
3 4 2	m	42,96	42,97
4 1 3	m	36,39	36,37
1 0 4	st	33,25	33,29
0 1 5	s	42,38	42,42
3 0 5	m	45,39	45,39

Eine pyknometrische Dichtebestimmung in n-Butanol ergab

$$d_{\text{pyk.}} = 2,085 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}.$$

Bei Annahme von vier Formeleinheiten pro Elementarzelle

beträgt die berechnete Dichte

$$d_{\text{röntg.}} = 2,09 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}.$$

Die Verbindung kristallisiert monoklin. Es werden allerdings Auslöschungsgesetze gefunden, die nicht mit denen für monokline Raumgruppen in üblicher Aufstellung im Einklang stehen.

Tabelle 4 enthält die Zellparameter der durch Perhydrolyse von Tantal(V)-säurepentaäthylester in Gegenwart von Cyclohexylamin, tert. Butylamin und Guanidin gewonnenen Peroxotantalate, sowie Zellparameter von schon bekannten Peroxotantalaten mit anorganischem Kation.

Tab.4 Zellparameter von Tetraperoxotantalaten

Verbindung	Kristallsystem	a (Å)	b (Å)	c (Å)	v (Å ³)
$K_3TaO_8^{29)}$	tetragonal	6,78		7,88	362,23
$Rb_3TaO_8^{29)}$	tetragonal	7,05		8,05	400,11
$Cs_3TaO_8^{29)}$	tetragonal	7,37		8,34	453,00
$(NH_4)_3TaO_8^{30)}$	tetragonal	7,00		8,59	420,91
$(C_4H_{12}N)_3TaO_8$	rhombisch	11,50	11,92	24,31	3332,41
$m H_2O_2 \cdot n H_2O$					
$(C_6H_{13}NH)_3TaO_8$	rhombisch	19,94	14,23	28,55	8100,95
$n H_2O$					
$(CN_3H_6)_3TaO_8$	monoklin	13,67	10,41	10,88	1546,65

Die Peroxotantalate mit anorganischem Kation kristallisieren tetragonal, die Gitterkonstanten vergrößern sich mit zunehmendem Kationradius.

Während noch Verbindungen wie $(\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs})_3\text{TaO}_8$ isomorph mit K_3CrO_8 sind und Mischkristalle $\text{Na}_3\text{CrO}_8 \cdot 14 \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_3\text{TaO}_8 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}^{31)}$ bilden können, bringt die Einführung relativ großflächiger Kationen wie tert. Butylamin und Cyclohexylamin einen Übergang ins rhombische System bei Streckung des Gitters in Richtung der b-Achse und einer starken Verlängerung der c-Achse.

Das Guanidiniumsalz kristallisiert monoklin, die Zelle hat aber ein kleineres Volumen als beim Butylammonium- und Cyclohexylammoniumsalz.

Die anorganischen Salze enthalten zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle, das Guanidiniumsalz vier, das tert. Butylammoniumsalz vermutlich acht. Eine genaue Angabe ist beim letzteren und beim Cyclohexylammoniumsalz nicht möglich, weil wegen der Zersetzlichkeit keine Dichtebestimmung durchgeführt wurde.

4. Infrarot-Spektren

Infrarot-Spektren der durch Perhydrolyse des Tantal(V)-säurepentaäthylesters erhaltenen Verbindungen wurden im Bereich $100-4000\text{ cm}^{-1}$ aufgenommen. Es wurden Aufnahmen in Nujol, KBr und CsBr mit den Geräten IR 7 und IR 11 der Fa. Beckman Instruments gemacht. Die folgenden Peroxotantalate wurden untersucht:

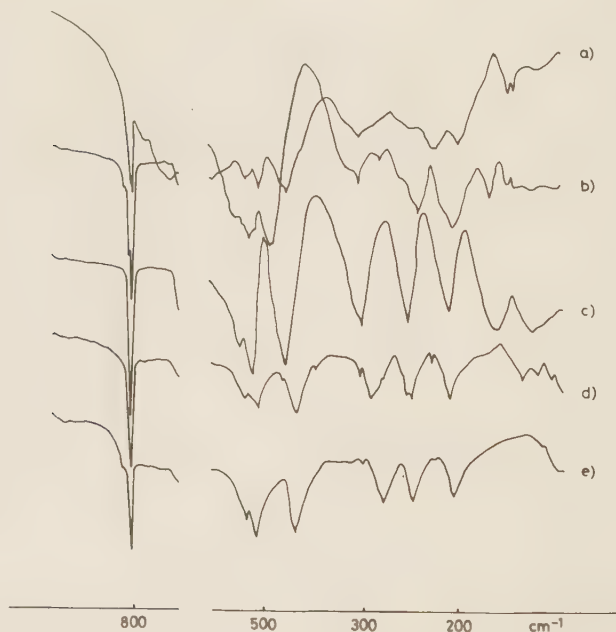
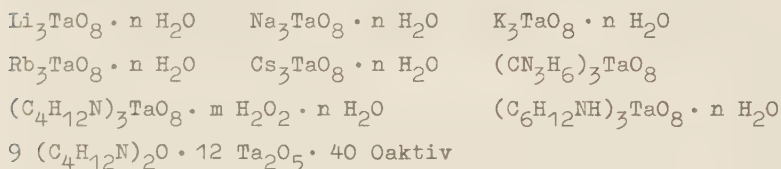


Abb.2 IR-Spektren der Alkalitetraperoxotantalate

Legende zu Abb.3: IR-Spektren von Alkalitetraperoxotantalaten
im Bereich von 200-1000 cm^{-1}

- (a) $\text{Li}_3\text{TaO}_8 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ (b) $\text{Na}_3\text{TaO}_8 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ (c) $\text{K}_3\text{TaO}_8 \cdot n \text{H}_2\text{O}$
(d) $\text{Rb}_3\text{TaO}_8 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ (e) $\text{Cs}_3\text{TaO}_8 \cdot n \text{H}_2\text{O}$

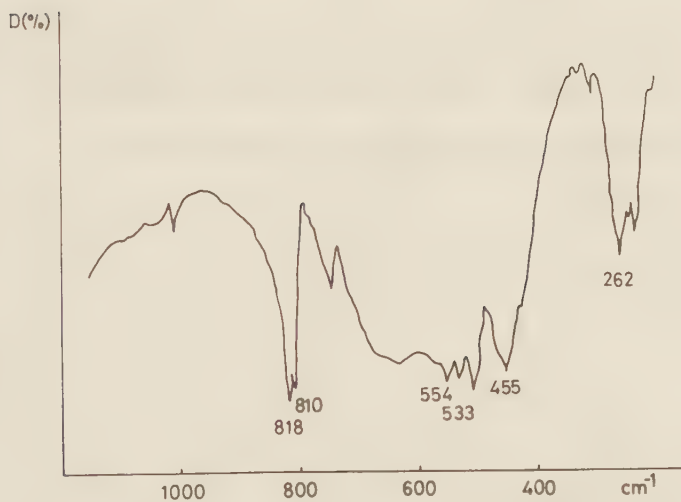


Abb.3 IR-Spektrum des $(\text{CN}_3\text{H}_6)_3\text{TaO}_8$ im Bereich 200-1000 cm^{-1}

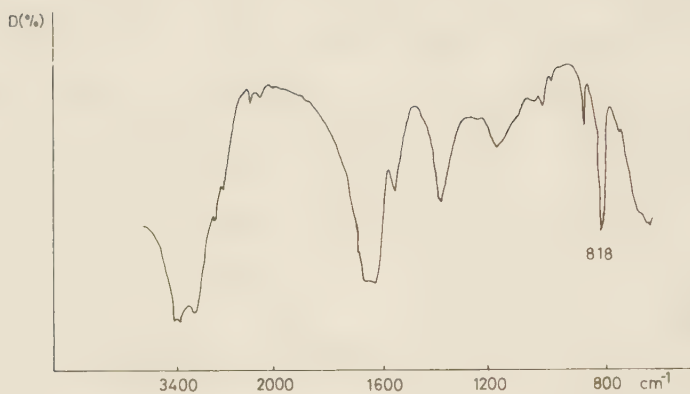


Abb.4 IR-Spektrum des $(\text{CN}_3\text{H}_6)_3\text{TaO}_8$ im Bereich 600-4000 cm^{-1}

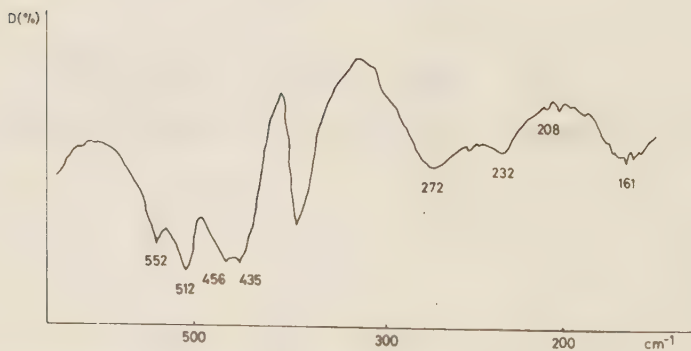


Abb.5 IR-Spektrum des $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N})_3\text{TaO}_8 \cdot m \text{H}_2\text{O}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ im Bereich 100-700 cm^{-1}

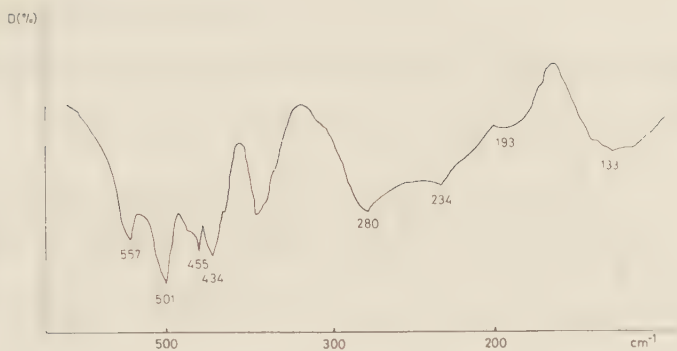


Abb.6 IR-Spektrum des $(C_6H_{13}N)_3TaO_8 \cdot n H_2O$ im Bereich $100-700\text{ cm}^{-1}$

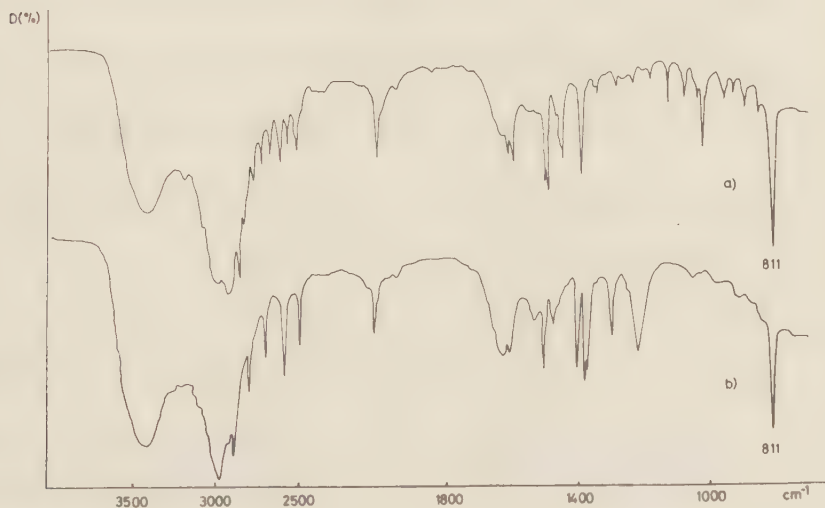


Abb.7 IR-Spektrum von $(C_4H_{12}N)_3TaO_8 \cdot m H_2O_2 \cdot n H_2O$ (a)
 $(C_6H_{14}N)_3TaO_8 \cdot n H_2O$ (b) im Bereich $800-3500\text{ cm}^{-1}$

In Tabelle 5 sind sämtliche IR-Banden von in der Literatur genannten und selbst vermessenen Tetraperoxotantalaten zusammengestellt, abzüglich der für das Kation geltenden Banden, die mit Hilfe von Vergleichsspektren (Hydrochloride der organischen Basen) identifiziert wurden:

Kation	ν_{O-O}	$\nu_{sym. M-O_2}$	$\nu_{asym. M-O_2}$	andere Banden (cm^{-1})
Li^+	810	545	630	445, 304, 226, 147, 130
	815	512		431 219, 140
Na^+	803	551		
	818	538		480, 302, 252, 209
		522		159, 132
K^+	808	565		430, 302, 252, 209, 159
		528		132
$K^{+32)}$	807	552	618	440, 300
		527		
$K^{+33)}$	813,5			
Rb^+	808	561		459, 301, 290, 252, 210, 137
		524		428 247, 203
Cs^+	805	551		420, 302, 279, 248, 206
	808	523		130
$NH_4^{+30)}$	798	550		450
		517		
$(C_4H_{12}N)^+$	809	552		456, 272, 252, 232, 208
		512		435 161
$(C_6H_{13}NH)^+$	811	557		455, 280, 234, 193, 133
		501		434
$(CN_3E_6)^+$	810	554	630	454, 302, 262, 232
	815	533		428 265

Alle Tetraperoxotantalate haben eine starke Bande bei 798-820 cm^{-1} , die W. F. Griffith und T. D. Dickens³²⁾ der O-O Schwingung zuordnen.

O. Bain und P. A. Giguère²³⁾ finden beim H_2O_2 eine Valenzschwingung bei 877 cm^{-1} , die Frequenz der O-O Schwingung wird durch die Bindung an das Metallatom in den Tetraperoxotantalaten vermindert.

In der Gruppe K_3VO_8 , K_3NbO_8 , K_3TaO_8 ³³⁾ ändert sich die Schwingung von 835 cm^{-1} , 841 cm^{-1} bis zu 813,5 cm^{-1} , während beim CrO_8^{3-} -Ion, das mit den Peroxotantalaten bzw. -niobaten isomorph ist, die O-O Schwingung bei 875 cm^{-1} gefunden wird. Der Grund für die relativ große Abweichung von ca. 70 Wellenzahlen dürfte in der Zunahme des Ionenradius innerhalb einer Gruppe und der damit verbundenen längeren Bindung der Peroxogruppen zum Metallatom zu suchen sein.

Auch die Zunahme der Masse der Metallatome innerhalb der Gruppe spielt eine Rolle, sowie die unterschiedliche Möglichkeit der Überlappung von Orbitalen des O_2^{2-} -Ions mit den d-Orbitalen des Metallatoms.

Der Ersatz zweier Peroxogruppen in K_3TaO_8 durch $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ergibt die Verbindung $\text{K}_3\text{Ta}(\text{O}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, die eine starke Bande für die O-O Schwingung bei 865 und 835 cm^{-1} hat. Durch Einführung der Oxalationen ändert sich die Symmetrie der Verbindung, es werden daher für die O-O Schwingungen zwei oder auch mehrere Banden beobachtet. Die Peroxobanden im Spektrum des $\text{KTa}(\text{O}_2)_3\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ sind bei 840 und 795 cm^{-1} zu finden, ferner Schultern bei 865 und 805 cm^{-1} .

Abbildung 8 zeigt den Aufbau des CrO_8^{3-} -Ions, das isomorph mit den entsprechenden Niob- und Tantalverbindungen ist.

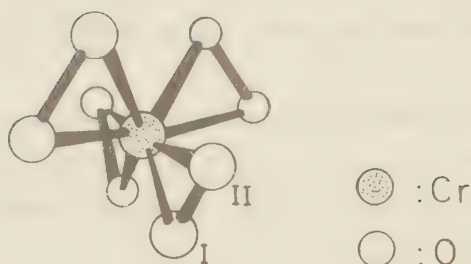


Abb.8 Anordnung der Peroxogruppen im CrO_8^{3-}

Das Chromatom wird von vier Peroxogruppen umgeben, die so angeordnet sind, daß sie einen verzerrten Dodekaeder bilden. R. Stomberg³⁴⁾ findet bei der röntgenographischen Untersuchung von K_3CrO_8 , daß die Bindungslänge $\text{Cr}-\text{O}_\text{I}$ 1,87 Å beträgt und der Abstand $\text{Cr}-\text{O}_\text{II}$ 1,97 Å.

Die geringfügigen Aufspaltungen der Bande um 808 cm^{-1} , die bei einigen Tetraperoxotantalaten beobachtet werden, sind sicher auf kleine Abweichungen der TaO_3 - Gruppe von der idealen Symmetrie zurückzuführen.

Die Banden bei $500\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ ordnet W. P. Griffith³²⁾ der symmetrischen Metall- O_2 Schwingung zu. Sie treten bei allen Tetraperoxotantalaten auf. Die beim K_5TaO_8 gefundene Bande bei 630 cm^{-1} , die einer asymmetrischen Metall- O_2 Schwingung zugeordnet wird, konnte bei den meisten Tetraperoxotantalaten nur sehr schwach oder überhaupt nicht gefunden werden. Lediglich bei der Lithium- und Guanidiniumverbindung zeigen sich deutliche Banden bei dieser Wellenzahl.

Allen gemeinsam sind auch Banden bei ca. 440 cm^{-1} , 300 cm^{-1} und bei ca. 200 cm^{-1} . Ferner ist bei ca. 130 cm^{-1} noch eine

Bande bei fast allen Tetraperoxotantalaten zu finden. Eine Zuordnung dieser Banden ist bisher nicht möglich, eine Normalkoordinatenanalyse wurde noch nicht durchgeführt. Die verhältnismäßig große Zahl von Schwingungsbanden bei niedrigen Wellenzahlen überrascht zunächst, weil ja das Tetraperoxotantalat idealisiert ein Komplexion mit tetraedrischer Ligandenanordnung darstellt.

Die Einführung des Liganden O_2^{2-} ermöglicht jedoch eine größere Anzahl von Deformationen.

Mit der Angabe von IR-Schwingungen bei 840, ca. 630, 550 und 530, 440, 300, 200 und 130 cm^{-1} läßt sich ein Tetraperoxotantalat(V) gut identifizieren.

Einen völlig anderen spektroskopischen Befund liefert das kondensierte Peroxotantalat der Zusammensetzung $9 (\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N})_2\text{O} \cdot 12 \text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot 40$ Oaktiv.

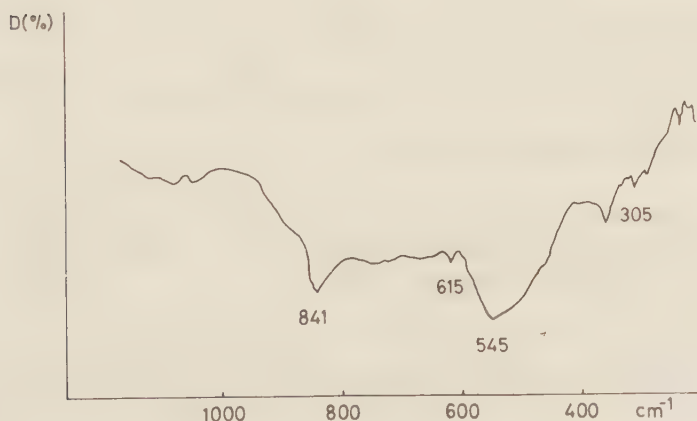


Abb.9 IR-Spektrum des $9 (\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N})_2\text{O} \cdot 12 \text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot 40$ Oaktiv im Bereich $300-1100 \text{ cm}^{-1}$

In Tabelle 6 sind die Banden im Wellenzahlbereich $200-1100\text{ cm}^{-1}$ zusammengestellt, abzüglich der vom Kation hervorgerufenen Banden:

$9 (\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N})_2\text{O} \cdot 12 \text{Ta}_2\text{O}_5$	1048 s, 841 st, 615 s, 545 st
40 Oaktiv	305 s

Das Spektrum ähnelt dem der Verbindung $\text{HTa}(\text{O}_2)_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ durch die gemeinsamen starken Banden bei 840 cm^{-1} und 545 cm^{-1} .

Banden in diesem Wellenzahlbereich wurden von W.P. Griffith¹⁸⁾ in den Spektren der Verbindung $\text{KNbO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, $\text{KNbO}_5 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{NaNbO}_5 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ gefunden. Er ordnete die Bande bei 848 cm^{-1} der O_2 -Schwingung zu, zur Erklärung der Bande bei 545 cm^{-1} nimmt er für die Verbindungen eine polymere Struktur an und ordnet sie Schwingungen der Gruppen $-\text{Nb}-\text{O}-\text{Nb}-\text{O}-\text{Nb}-$ oder $-\text{Nb}-\text{OH}-\text{Nb}-\text{OH}-\text{Nb}-$ zu.

Ein hochpolymerer Aufbau ist für diese Verbindungen naheliegend; sie sind völlig unlöslich in Wasser.

Tabelle 7 zeigt die Banden der sogenannten Peroxotantal- bzw. Peroxoniohsäuren (cm^{-1}).

$\text{HTa}(\text{O}_2)_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$	840 st	1010 ss	630 s	570 s	545 s	310 s
$\text{HNB}(\text{O}_2)_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$	848 st	1015 ss			545 st	

Die Tatsache, daß auch das tert. Butylammoniumsalz die charakteristische Bande bei 545 cm^{-1} zeigt, bestätigt die Zuordnung von W. P. Griffith.

Obwohl die Verbindung wasserlöslich ist, muß schon aufgrund der Zusammensetzung ein polymerer Aufbau angenommen werden.

Dies wird durch Molmassebestimmungen mit der Ultrazentrifuge (S. 52) bestätigt.

4.1. Raman-Aufnahmen der Tetraperoxotantalate

Die Spektren wurden mit einem Laser-Raman-Gerät der Fa. Cary Instruments, Modell 82 aufgenommen.

Tabelle 8 enthält die Raman-Banden der dargestellten Tetraperoxotantalate und im Vergleich dazu die von W. P. Griffith für K_3TaO_8 gefundenen Banden:

Verbindung		ν O-O			(cm^{-1})
$K_3TaO_8^{32)}$		820 st	620 s	450 s	184 st
$(C_4H_{12}N)_3TaO_8$	873	827 st		450 s	198
$m H_2O_2 \cdot n H_2O$					
$(C_6H_{13}NH)_3TaO_8$	875	830 st		450	
$n H_2O$					
$(CN_3H_6)_3TaO_8$		820		450	

Tab.8 Raman-Banden der Tetraperoxotantalate

Die zusätzlich beim $(C_4H_{12}N)_3TaO_8 \cdot m H_2O_2 \cdot n H_2O$ und $(C_6H_{13}NH)_3TaO_8 \cdot n H_2O$ auftretenden Banden bei $873\ cm^{-1}$ und $875\ cm^{-1}$ entsprechen der in Perhydraten bei $877\ cm^{-1}$ gefundenen Bande, die einer O-O Schwingung im festen oder flüssigen H_2O_2 entspricht.

Die bei 820, 827 bzw. $830\ cm^{-1}$ auftretenden Banden werden der O-O Schwingung zugeordnet. Beim K_3TaO_8 liegt diese Bande bei $820\ cm^{-1}$.

Die Guanidiniumverbindung zersetzte sich unter der Strahlung des Lasers relativ schnell, die Intensität der Peroxo-Bande zeigte bei verschiedenen Aufnahmen unterschiedliche Höhe.

Ferner findet sich eine starke Bande bei 450 cm^{-1} , die allen Tetraperoxotantalaten gemeinsam ist.

Bei 184 cm^{-1} gibt W. P. Griffith eine starke Bande an, die beim tert. Butylammoniumtetraperoxotantalat bei 198 cm^{-1} liegt.

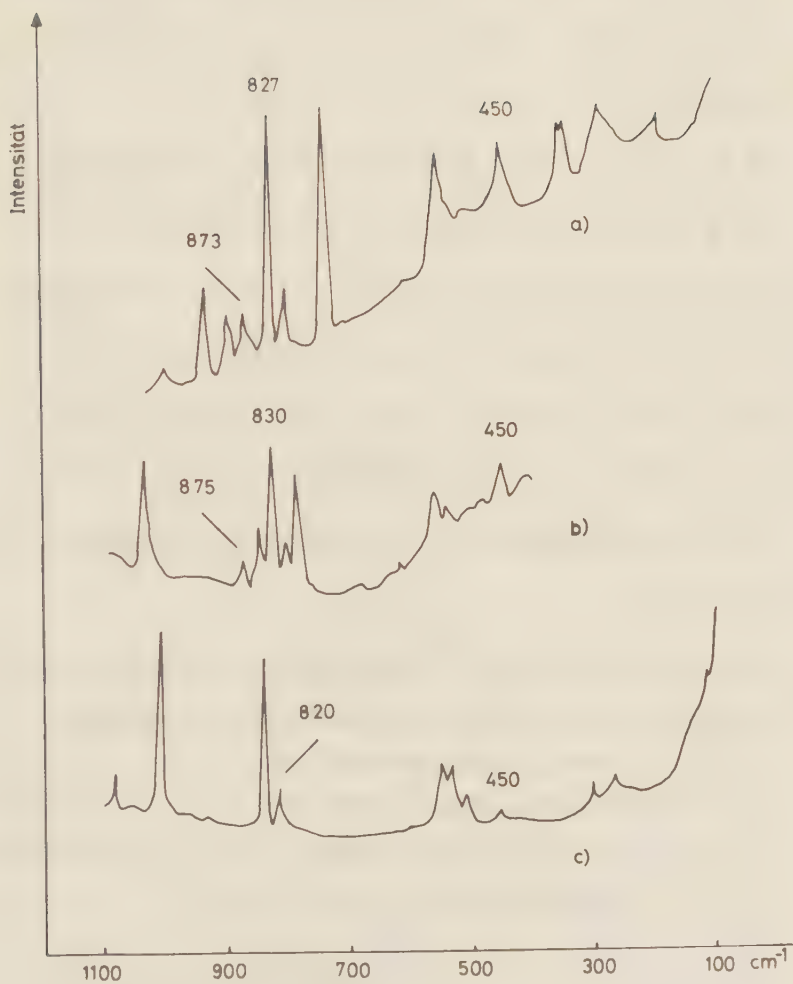


Abb. 9 Raman-Spektrum von (a) $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N})_3\text{TaO}_8 \cdot m \text{H}_2\text{O}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$
 (b) $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH})_3\text{TaO}_8 \cdot n \text{H}_2\text{O}$
 (c) $(\text{CN}_3\text{H}_6)_3\text{TaO}_8$

5. Molekulargewichtsbestimmungen mit der Ultrazentrifuge

Mit einer analytischen Ultrazentrifuge Modell E der Fa. Beckman Instruments wurden Sedimentations- Diffusions- Gleichgewichtsmessungen unter Verwendung einer Schlierenoptik durchgeführt.

Als Lichtquelle diente eine Quecksilberhochdrucklampe der General Electric Company. Aus dem Licht wurde die Hg-Linie $5461 \text{ \AA}$ mit einem Wrattenfilter 77 A isoliert.

Die Versuchstemperatur betrug 25°C . Es wurden Doppelsektorzellen verwendet, deren Mittelstücke 12 bzw. 30 mm hoch waren, ca. $2/3$ der Sektorlängen wurden gefüllt. Die Laufdauer betrug 48 Stunden bei einer Umdrehungszahl 31410 Umdrehungen pro Minute. Photographische Aufnahmen wurden mit Agfa Scientia Platten des Typs 23 D 56 gemacht und in etwa 12facher Vergrößerung gezeichnet und anschließend ausgewertet.

Als Vergleichslösung kam eine 7%ige wäßrige Lösung von tert. Butylamin zur Verwendung. Zur Bestimmung der Molmasse nach dem Sedimentations- Diffusions- Gleichgewichtsverfahren mit Hilfe der Ultrazentrifuge wurden Messungen mit 1%igen und 0,7%igen wäßrigen Lösungen von $9 (\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N})_2\text{O} \cdot 12 \text{Ta}_2\text{O}_5$ 40 Oaktiv durchgeführt, denen 7%ige wäßrige tert. Butylaminlösung als Fremdenelektrolyt zugesetzt wurde.

Abbildung 10 zeigt den Verlauf der Gleichgewichtskurve einer Lösung des (9:12) tert. Butylaminperoxotantalates.

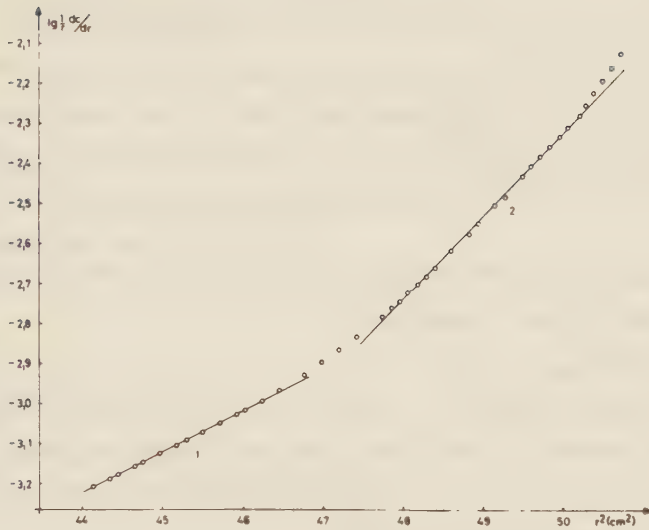


Abb.10 Gleichgewichtskurve einer (9:12) tert. Butyl-aminperoxotantalatlösung

Die Gestalt der Kurve zeigt, daß in der Lösung nicht nur ein definiertes Teilchen vorliegt, sondern daß zwei Teilchenarten vorhanden sind, die sich in der Molmasse erheblich unterscheiden. An die Kurve können ohne Schwierigkeit zwei Tangenten (Gerade 1 und 2) angelegt werden.

Aus der Geraden 2 errechnet sich nach der Formel^{35) 36)}

$$M = \frac{2 RT}{(1 - \bar{v}_r \cdot \rho) \omega} \cdot \frac{d \ln \frac{1}{r} \frac{dc}{dr}}{d(r^2)}$$

Dabei bedeuten:

M Molmasse des Polymerelektrolyten

$\bar{v}_p$ partielle spezifisches Volumen des Polymerelektrolyten

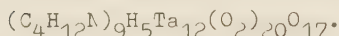
ρ Dichte der Lösung

ω Winkelgeschwindigkeit

R allgemeine Gaskonstante

T absolute Temperatur

eine Molmasse von 3700 g/Mol. Sie entspricht ziemlich genau der Molmasse eines Peroxododekatantalates



Die Abweichungen von der Linearität bei den letzten Meßpunkten (bei großem r , also in der Nähe des Bodens der Zelle) ist durch die Anwesenheit eines geringfügigen kolloidalen Anteils in der Lösung zu erklären.

Aus der Steigung der Geraden 1 folgt, daß in der Lösung ein Teilchen mit einer Molmasse von ca. 1900 g/Mol als Gleichgewichtspartner anwesend ist.

Es wurde beobachtet, daß der Anteil an diesem leichteren Teilchen größer wird, wenn die zur Messung verwendete Lösung etwa 8 Tage vorher gestanden hatte. Dadurch ist leicht zu erklären, um welchen Gleichgewichtspartner es sich handelt.

Das Peroxotantalation ist nur begrenzt beständig, es wandelt sich unter Sauerstoffabgabe in ein Oxotantalation um.

Durch den Gehalt an überschüssigem tert. Butylamin hat die Lösung einen pH-Wert von 11,5. In diesem pH-Bereich zwischen 10 und 13 ist aber praktisch nur ein einziges Oxotantalation existenzfähig, das Hexatantalation $Ta_6O_{19}^{8-}$.

Die Molmasse für ein tert. Butylammoniumhexatantalat,

$(C_4H_{12}N)_8Ta_6O_{19}$, beträgt 1983 g/Mol, in ausgezeichneter Übereinstimmung mit der gefundenen Molmasse.

In weniger alkalischen Lösungen nimmt die Beständigkeit des Peroxotantalates stark ab. Ultrazentrifugenversuche an Lösungen, die anstelle von tert. Butylamin dessen Hydrochlorid als Fremdelektrolyt enthielten ($pH \sim 7,5$), bewiesen, daß darin neben dem Peroxotantalat ein erheblicher Anteil an kolloiden Teilchen vorliegt.

6. Diskussion

Der Tantal(V)-säurepentaäthylester erweist sich als hervorragendes Ausgangsprodukt zur Darstellung von Peroxotantalaten. Seine Perhydrolyse bietet die bisher einzige Möglichkeit, Peroxotantalate mit organischem Kation darzustellen. Die Frage, ob und unter welchen Bedingungen eine bestimmte Verbindung darstellbar ist, läßt sich allerdings nur empirisch beantworten, da die Reaktion durch zahlreiche Faktoren beeinflußt wird.

Bei der Perhydrolyse mit 85%igem H_2O_2 können zwei Reaktionen konkurrieren, die Perhydrolyse und die Hydrolyse. Auf eine Verwendung von 100%igem H_2O_2 wurde bewußt verzichtet, denn auch dadurch läßt sich keine konkurrierende Hydrolyse ausschließen, weil ja Wasser entsteht, sobald H_2O_2 als Peroxydationsmittel wirksam ist.

Ob Perhydrolyse oder Hydrolyse stattfindet hängt von den Geschwindigkeiten dieser beiden Reaktionen ab. Die Untersuchungen zeigen, daß die Reaktionsgeschwindigkeiten wesentlich vom Lösungsmittel und auch von der Basizität der anwesenden Basen abhängen.

Tabelle 9 enthält die pK-Werte der verwendeten Basen.

	pK-Werte ^{37) 38)}
Li, Na, K, Rb, Cs-OH	- , -
Tetra ^{methyl} _{n-butyl} ammoniumhydroxid	0,50
Guanidin	0,50
Piperidin	2,88
tert. Butylamin	3,17

	pK-Werte ^{37) 38)}
Cyclopentyl-, Cycloheptyl-, Cyclooctyl-, Cyclododecylamin	3,2 - 3,5
Cyclohexylamin	3,34
Urotropin	7,70
Pyridin	8,42
Acridin	8,77
Chinolin	9,20
Isochinolin	9,44

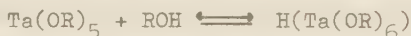
Tab.9 pK-Werte der Basen

Mit Alkalihydroxiden, Guanidincarbonat, tert. Butylamin, Cyclohexylamin und wahrscheinlich auch Piperidin, also mit starken Basen, bilden sich leicht Tetraperoxotantalate. Auch in Gegenwart der schwachen Basen findet, zunächst in äthanolischer Lösung, noch eine Perhydrolyse statt, sie wird aber ohne Frage durch eine Hydrolyse- Konkurrenzreaktion überlagert. Das beweist der niedrige Peroxidgehalt und der hochpolymere Aufbau der Reaktionsprodukte.

Deutlich ist der Einfluß des Lösungsmittels. In äthanolischer Lösung läuft die Perhydrolyse so bevorzugt ab, daß selbst beim Arbeiten mit 28%igem H_2O_2 in Gegenwart von Guanidincarbonat noch Tetraperoxotantalate entstehen. Dagegen ist der Ester, in Petroläther gelöst, äußerst hydrolyseempfindlich. Schon bei Zugabe kleinster Wassermengen tritt in der Lösung eine Trübung auf. Auch bei Verwendung von 85%igem H_2O_2 läßt sich eine konkurrierende Hydrolyse kaum vermeiden. So erhält man bei der Perhydrolyse des

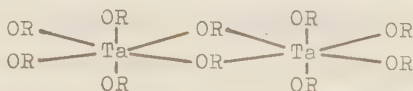
Esters in Gegenwart von tert. Butylamin (Ester : H_2O_2 : tert. Butylamin 1 : 7 : 3) in petrolätherischer Lösung ein Produkt mit den Molverhältnissen Baseoxid : Ta_2O_5 : Oaktiv 2,85 : 1 : 7,5. Der zu niedrige Gehalt an Base und Oaktiv ist mit Sicherheit darauf zurückzuführen, daß das gefällte Tetraperoxotantalat einen kleinen Anteil an Tantalpentoxid-hydrat enthält, das durch Hydrolyse entstanden ist.

Die unterschiedliche Angreifbarkeit des Esters in Äthanol und Petroläther ist sicher dadurch zu erklären, daß der Ester in den beiden Lösungsmitteln in verschiedener Form vorliegt. Nach D. C. Bradley²¹⁾ ist der Ester in Äthanol monomer gelöst, aber durch Komplexbildung mit Äthanol stabilisiert. Ähnlich wie beim Antimon(V)-säurepentaäthylester besteht ein Gleichgewicht mit einer Hexaalkoxometallsäure,



das praktisch vollständig auf Seiten der stabilen Alkoxosäure mit oktaedrischer Koordination liegt.

In Petroläther stabilisiert sich der koordinativ ungesättigte Tantal(V)-säurepentaäthylester sehr wahrscheinlich unter Dimerisierung,



wobei dieses Produkt aber erheblich leichter angreifbar ist als die Alkoxosäure.

Einen wesentlichen Einfluß auf den Reaktionsverlauf hat auch der sterische Aufbau der Basen. Verwendet man die Basen Cyclopentylamin, Cyclohexylamin, Cycloheptyl-, Cyclooctyl-

und Cyclododecylamin unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen, so erhält man nur mit Cyclohexylamin ein beständiges Tetraperoxotantalat. Mit den anderen Basen werden zwar auch Fällungen gebildet, die sich mit Hilfe von IR-Aufnahmen als Tetraperoxotantalate identifizieren lassen, und die, wie schnell angefertigte Diffraktogramme zeigen, kristallin sind; diese Verbindungen sind aber sämtlich so instabil, daß sie sich nach kürzester Zeit zersetzen. Mit N- Methylcyclohexylamin erhält man nicht einmal eine Fällung, selbst nicht bei -20°C .

Die pK-Werte der genannten Basen unterscheiden sich nur geringfügig.

Die Konkurrenz von Hydrolyse und Perhydrolyse führt zu ihrem interessantesten Ergebnis bei der Reaktion des Esters mit H_2O_2 in petrolätherischer Lösung in Gegenwart von tert. Butylamin. Mit der hierbei entstehenden Verbindung 9 ($\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}$) $_2\text{O}$ $12 \text{ Ta}_2\text{O}_5 \cdot 40 \text{ Oaktiv}$ wurde erstmals ein Peroxopolytantalat dargestellt, das ein Polyanion mit Inselstruktur enthält. Die Hydrolyse muß bei der Entstehung der Verbindung eine Rolle spielen; denn schon die Bruttozusammensetzung zeigt, daß an die Tantalatome nicht nur Peroxogruppen, sondern auch Sauerstoffatome gebunden sind. Sehr wahrscheinlich sind die Tantalatome in dem Polyanion über Sauerstoffatome miteinander verbrückt, während die Peroxogruppen vermutlich eher endständige Positionen einnehmen werden, obwohl auch eine Verbrückung durch Peroxogruppen, wie sie ja im Peroxodichromation, $\text{Cr}_2\text{O}_{12}^{2-}$, und im Peroxodisulfation, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, vorkommt, nicht ganz auszuschließen ist. Aus den Schwingungsspektren der Verbindung lassen sich bisher keine Schlüsse auf vorhandene

Baugruppen ziehen, weil wegen des wenigen Vergleichsmaterials noch keine Gruppenfrequenzen zugeordnet werden können.

Alle Versuche, die Verbindung aus äthanolischer Lösung zu erhalten, schlugen fehl. In diesem Lösungsmittel wird offenbar die Hydrolyse immer so stark durch die Perhydrolyse unterdrückt, daß es zur Bildung der vollständig peroxydierten Tetraperoxyotantalate kommt.

Aus der Kombination der analytischen Zusammensetzung mit dem Ergebnis der Ultrazentrifugenuntersuchung folgt eindeutig, daß die Verbindung ein Peroxododekatantalation enthält, da das Base-Säure-Verhältnis von 3:4 nur die Aggregationsgrade 4, 8, 12, 16 usw. zuläßt und selbst bei kritischster Betrachtung der Genauigkeit einer Ultrazentrifugenmessung in diesem Rahmen eine sichere Entscheidung möglich ist; die gefundene Molmasse von 3700 g/Mol entspricht recht gut einem dodekameren Teilchen.

Das Ergebnis ist insofern auch interessant, als der Aggregationsgrad 12 auch bei den Polyoxotantalaten auftritt und auch bei diesen das Base-Säure-Verhältnis 3:4 offenbar begünstigt ist. K. F. Jahr, J. Fuchs und W. Plötz²⁰⁾ beschreiben die Verbindung $K_9H_5Ta_{12}O_{37}$ und B. Spinner und N. Kheddar²⁴⁾ beobachten das Auftreten eines $H_3Ta_{12}O_{36}^{9-}$ in Lösung, das bei Zugabe von OH^- in $H_3Ta_6O_{19}^{5-}$ zerfallen soll. Über die Struktur des Dodekatantalations ist noch nichts bekannt; daher läßt sich auch nicht sagen, ob eine strukturelle Beziehung zwischen dem Dodekatantalation und dem Peroxododekatantalation besteht. Die Strukturaufklärung einer Heteropolyverbindung, nämlich des Dodekaniobatatomanganat(IV)-ions, $MnNb_{12}O_{38}^{12-}$, durch C. M. Flynn und G. D. Stucky³⁹⁾ legt es nahe, die Struktur des

Dodekatantalations durch die Bindung zweier Hexatantalationen über ein gemeinsames Sauerstoffatom zu erklären.

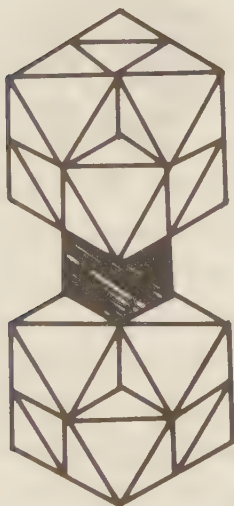


Abb.11 Struktur des $\text{MnNb}_{12}\text{O}_{38}^{12-}$

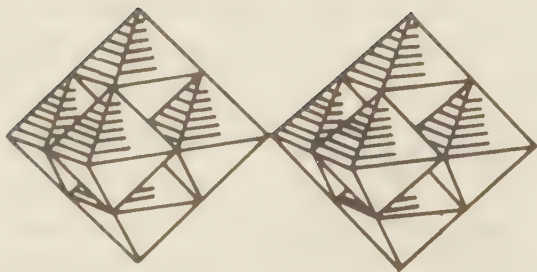


Abb.12 Mögliche Struktur des $\text{Ta}_{12}\text{O}_{37}^{14-}$

Da ein so aufgebautes Polyanion aber nur über 10 endständige Sauerstoffatome verfügt, die leicht durch O_2^- Gruppen ersetzt werden könnten, im Peroxotantalation jedoch 20 aktive Sauerstoffatome vorhanden sind, muß für die Peroxoverbindung wohl ein anderer Aufbau in Betracht gezogen werden.

7. Zusammenfassung

Die Elemente Vanadin, Chrom, Molybdän und Wolfram bilden außer den Peroxomonometallaten Me_2VO_3 , Me_2CrO_3 , Me_2MoO_8 und Me_2WO_3 jeweils auch Peroxopolymetallate $\text{V}_2\text{O}_{11}^{4-}$ (40), $\text{Cr}_2\text{O}_{12}^{6-}$ (41), $\text{Mo}_4\text{O}_{16}^{4-}$ (42) und $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}^{6-}$ (43).

Vom Tantal waren dagegen bisher nur die Alkalitetraperoxotantalate, Me_3TaO_8 , bekannt.

Als neuer bequemer Weg zur Darstellung von Peroxotantalaten hat sich jetzt die Perhydrolyse von Tantal(V)-säurepentäthylester in Gegenwart von Basen erwiesen. Die Alkalisalze werden durch Behandlung einer äthanolischen Esterlösung, die Alkalihydroxid enthält, mit 28 bis 85%igem Wasserstoffperoxid erhalten. Anstelle von Alkalihydroxiden können auch starke und mittelstarke organische Basen eingesetzt werden.

Auf diesem Wege wurden erstmalig Peroxotantalate mit organischem Kation dargestellt. Ihre Stabilität hängt weitgehend von der Beständigkeit der Basen gegenüber Peroxid ab.

Als besonders stabil erwies sich das Guanidiniumsalz, $(\text{CN}_2\text{H}_6)_3\text{TaO}_8$, recht beständige Verbindungen sind auch das tert. Butylammoniumsalz, $(\text{C}_4\text{H}_9\text{N})_3\text{TaO}_8 \cdot n \text{H}_2\text{O}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ und das Cyclohexylammoniumsalz $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH})_3\text{TaO}_8 \cdot n \text{H}_2\text{O}$.

Von den drei letztgenannten kristallinen Verbindungen wurden röntgenographisch die Zellparameter bestimmt. Beim Guanidiniumsalz wurden sie aus Drehkristall-, Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen erhalten und anhand von Guinieraufnahmen mit Hilfe des Rechenprogrammes PARAM verfeinert. Die primitiv monokline Zelle hat die Abmessungen

$$a = 13,67 \pm 0,007 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 90^\circ$$

$$b = 10,41 \pm 0,006 \text{ \AA}$$

$$\beta = 87,54 \pm 0,05^\circ$$

$$c = 10,88 \pm 0,006 \text{ \AA}$$

$$\gamma = 90^\circ$$

mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Gitterkonstanten des tert. Butylammonium- (I) und des Cyclohexylammoniumsalzes (II), die nur begrenzte Zeit beständig sind, wurden aus Pulverdiagrammen nach einem graphischen Verfahren ermittelt. Beide Verbindungen kristallisieren rhombisch.

$$(I) \quad a = 11,50 \pm 0,05 \text{ \AA}$$

$$(II) \quad a = 19,94 \pm 0,05 \text{ \AA}$$

$$b = 11,92 \pm 0,07 \text{ \AA}$$

$$b = 14,23 \pm 0,03 \text{ \AA}$$

$$c = 24,31 \pm 0,09 \text{ \AA}$$

$$c = 28,55 \pm 0,06 \text{ \AA}$$

Das tert. Butylammoniumsalz enthält neben Kristallwasser eingebautes Kristallwasserstoffperoxid, das sich auch im Raman-Spektrum nachweisen läßt.

Der Verlauf der Perhydrolyse des Tantal säureesters hängt vom Lösungsmittel ab. Beim Arbeiten in petrolätherischer Lösung macht sich eine Hydrolyse als Konkurrenz zur Perhydrolyse bemerkbar. Sie führt zur Bildung kondensierter Verbindungen. Durch Behandlung des Esters mit H_2O_2 in petrolätherischer Lösung in Gegenwart von tert. Butylamin wird ein Peroxopolytantalat der analytischen Zusammensetzung $9 (C_4H_{12}N)_2O_{12} Ta_2O_5 \cdot 40$ Oaktiv erhalten.

Die Untersuchungen der wasserlöslichen Verbindung mit der Ultrazentrifuge ergeben eine Molmasse von 3/00 g/Mol, die der Masse eines Ennea- tert. butylammonium- eikosa- peroxo- dodekatantalat entspricht.

Damit wird erstmalig die Existenz eines Peroxopolytantalations mit Inselstruktur bewiesen.

Der langsame Zerfall der Peroxoverbindung in der wäßrigen, überschüssiges tert. Butylamin enthaltenden Lösung führt zum Hexatantalation, $\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{8-}$, das durch seine Molmasse als Gleichgewichtskomponente bei den Ultrazentrifugmessungen identifiziert wurde. In Anlehnung an das von W. Plötz²⁰⁾ beschriebene Dodekatantalation $\text{H}_5\text{Ta}_{12}\text{O}_{37}^{9-}$ wird das Peroxododekatantalation als $\text{H}_5\text{Ta}_{12}(\text{O}_2)_{20}\text{O}_{17}^{9-}$ formuliert.

Die IR- und Ramanspektren der neu erhaltenen Verbindungen wurden im Zusammenhang mit den Spektren bereits bekannter Peroxoverbindungen des Tantal diskutierte, und es wurden Betrachtungen zum Verlauf der Perhydrolysereaktion des Tantal-säureesters angestellt.

8. Literaturverzeichnis

- 1) I. C. Marignac
Liebigs Ann. Chem. Suppl. Bd. 4, 350 (1866)
- 2) G. Jander und D. Ertel
J. inorg. nuclear Chem. 3, 139 (1956)
- 3) F. Windmaier
Z. anorg. allg. Chem. 248, 283 (1941)
- 4) V. I. Spicin und N. N. Savrova
J. gen. Chem. USSR 26, 1425 (1956)
- 5) M. Muller
Rev. Chim. Min. 7, 359 (1970)
- 6) J. Dehand
Rev. Chim. Min. 2, 259 (1965)
- 7) P. Melikoff und L. Pissarjewsky
Z. anorg. allg. Chem. 20, 340 (1899)
- 8) M. K. Grigoreva und K. I. Selezneva
Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci. 1067 (1962)
- 9) C. W. Balke und E. F. Smith
J. am. Chem. Soc. 30, 1637 (1908)
- 10) S. Z. Makarov, N. K. Grigoreva und K. I. Selezneva
Khim. Perekisnykh Soedin. Akad. Nauk SSSR
Inst. Obshch. i Neorgan. Khim. 177 (1963)
- 11) A. Sieverts und E. L. Müller
Z. anorg. allg. Chem. 173, 297 (1928)
- 12) L. Weiß und M. Landecker
Z. allg. anorg. Chem. 64, 65 (1909)
- 13) J. E. Guerchais und R. Rohmer
Compt. rend. 259, 1135 (1964)

- 14) J. E. Guerchais, J. Dehand, M. P. Aufranc und R. Rohmer
Compt. Rend. 261, 2907 (1965)
- 15) K. I. Selezneva und L. A. Niselson
Russ. J. inorg. Chem. 13, 45 (1968)
- 16) C. Djordjevic und N. Vuletic
Inorg. Chem. 1864 (1968)
- 17) A. Piccini
Z. anorg. allg. Chem. 2, 21 (1892)
- 18) W. P. Griffith
J. chem. Soc. (London) 5248 (1964)
- 19) J. Dehand, J. E. Guerchais und R. Rohmer
Bull. Soc. chim. 346 (1966)
- 20) K. F. Jahr, J. Fuchs und W. Plötz
Chem. Ber. 101, 487 (1968)
W. Plötz Dissertation Freie Universität Berlin (1966)
- 21) D. C. Bradley, W. Wardlaw und A. Whitley
J. chem. Soc. (London) 726 (1955)
- 22) K. F. Jahr, J. Fuchs und G. Heller
Chem. Ber. 96, 2472 (1963)
G. Heller Dissertation Freie Universität Berlin (1962)
- 23) O. Bain und P. A. Giguère
Canad. J. Chem. 33, 527 (1955)
- 24) B. Spinner und N. Kheddar
Compt. rend. 269, 1108 (1969)
- 25) J. M. Kolthoff
Z. Anal. Chem. 60, 400 (1921)
- 26) G. Gattow und H. Poitter
Z. anorg. allg. Chem. 336, 1 (1965)

- 27) Programm BRAGG zur Berechnung von 2 θ -Werten,
geschrieben von S. Zloczysti.
- 28) Programm PARAM X-Ray 63, Program System for X-Ray
Crystallography the Depts. of Chemistry at the Univer-
sity of Washington, Seattle, and the University of
Maryland, 1965
- 29) I. A. Wilson
Arkiv Kemi Mineral. Geol. B 15, Nr. 5, 1 (1941)
- 30) J. E. Guerschais und R. Rohmer
Compt. Rend. 259, 2647 (1964)
- 31) G. Böhm
Z. Kristallogr. 63, 319 (1926)
- 32) W. P. Griffith und T. D. Wickins
J. chem. Soc. (London) 397 (1968)
- 33) J. E. Fergusson, C. J. Wilkins und J. F. Young
J. chem. Soc. (London) 2136 (1962)
- 34) R. Stomberg
Acta Chem. Scand. 17, 1563 (1963)
- 35) S. Johnsen, K. A. Kraus und G. Scatchard
J. Phys. Chem. 58, 1034 (1954)
- 36) T. Svedberg, Handbuch der Kolloidwissenschaft,
Die Ultrazentrifuge, Dresden, Leipzig, 1940
- 37) Handbook of Chemistry and Physics
48th Edition 1968-1969, D 87
- 38) Landolt-Börnstein 6. Auflage, II. Band 7. Teil
Elektrische Eigenschaften II s. 907
- 39) C. M. Flynn und G. D. Stucky
Inorg. Chem. 8, 332 (1969)

40) J. Fuchs, K. F. Jahr und R. Palm

Z. Naturforsch. 22b, 1222 (1967)

41) R. Schwarz und H. Giese

Ber. 66, 310 (1933)

42) R. Stomberg, L. Trysberg und I. Larking

Acta Chem. Scand. 24, 2678 (1970)

43) J. Kurzidim Dissertation Freie Universität Berlin (1967)

Diese Arbeit wurde im Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. J. Fuchs angefertigt.

An dieser Stelle möchte ich meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. J. Fuchs, für die Stellung des Themas und für die jederzeit gewährte Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit sehr herzlich danken.

L e b e n s l a u f

Am 30. August 1939 wurde ich, Dieter Lubkoll, als Sohn des Franz Lubkoll und seiner Ehefrau Irma, geborene Brusch, in Berlin geboren.

Von 1946 bis 1950 besuchte ich die Volksschule in Belecke/Westf. und anschließend das humanistische Staatliche Archigymnasium zu Soest, wo ich im März 1959 die Reifeprüfung ablegte.

Nach Ableistung meines Wehrdienstes begann ich das Chemiestudium an der Universität des Saarlandes in Saarbrücken. Im Sommersemester 1963 legte ich dort die Diplomvorprüfung ab und setzte im Wintersemester 1963 mein Studium an der Freien Universität in Berlin fort. Hier bestand ich 1968 die Diplomprüfung und fertigte anschließend am Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin meine Diplomarbeit an. Seit August 1969 arbeite ich unter der Leitung von Prof. Dr. J. Fuchs an der vorliegenden Dissertation.

Von April 1969 bis Juli 1969 war ich als studentische Hilfskraft und anschließend als wissenschaftlicher Teilzeitassistent am Institut für Anorganische Chemie angestellt.

Im Juli 1970 wurde ich zum planmäßigen wissenschaftlichen Assistenten ernannt.

